



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

DSK13  
(703) 205-8000  
1330-0139 PWS 1  
3130104  
New  
T. TATEISHI  
1061

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 3 1 日  
Date of Application:

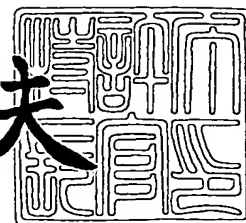
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 9 7 3 2 9  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 9 7 3 2 9 ]

出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月    4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 0 5 4 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 FJ-0218

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05B 33/10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 立石 朋美

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080012

【弁理士】

【氏名又は名称】 高石 橋馬

【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9907443

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機電界発光素子の製造方法及びその有機電界発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に少なくとも一層の有機層を有する転写材料を用いて、前記有機層側が、一部又は全面に電極を有する第一の基板の電極側と対面するように、前記転写材料と前記第一の基板とを重ねて、加熱処理及び加圧処理のすくなくとも一方を施し、次いで前記支持体を引き剥がすことにより前記第一の基板の電極側に前記有機層を転写する有機電界発光素子の製造方法であって、前記電極と接する前記第一の基板の JIS B0601-1982 により規定される表面粗さの最大高さ  $R_{max}$  が、前記有機層の膜厚を 100 とした場合に 0 以上 50 以下であることを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 2】 パターン部を有する版上に少なくとも一層の有機層を有する転写材料を用いて、前記有機層側が、一部又は全面に電極を有する第一の基板の電極側と対面するように、前記転写材料と前記第一の基板とを重ねて、加熱処理及び加圧処理のすくなくとも一方を施し、次いで前記支持体を引き剥がすことにより前記第一の基板の電極側に前記有機層を転写する有機電界発光素子の製造方法であって、前記電極と接する前記第一の基板の JIS B0601-1982 により規定される表面粗さの最大高さ  $R_{max}$  が、前記有機層の膜厚を 100 とした場合に 0 以上 50 以下であることを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 3】 前記第一の基板に前記有機層が転写された後、一部又は全面に電極を有する第二の基板の前記電極側を、前記第一の基板の前記有機層側の上面に貼り合せることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 前記第二の基板の電極との接合面の JIS B0601-1982 により規定される表面粗さの最大高さ  $R_{max}$  が、前記有機層の膜厚を 100 とした場合に 0 以上 50 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 5】 前記第一の基板及び第二の基板のすくなくとも一方の熱線膨張係数が 20 ppm/℃ 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 6】 前記第一基板及び第二の基板のすくなくとも一方の表面上に平滑

層を有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 7】 前記平滑層は、紫外線硬化性有機化合物、電子線硬化性有機化合物、熱硬化性有機化合物、無機酸化物及び無機窒化物からなる群から選択される少なくとも一種により形成されることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれか一項に記載の製造方法により得られることを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はフルカラーディスプレイ、液晶表示素子のバックライト、照明用の面光源、プリンターの光源アレイ等に好適な有機電界発光素子（有機発光素子又は有機EL素子と同義である）の製造方法及びその製造方法により作成される有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機電界発光素子（有機EL素子）等の有機発光素子は面状発光素子への適用が容易であるため、新たな光デバイスとして注目されている。具体的には、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子や、書き込み光源アレイとしての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に有機発光素子は、発光層及びそれを挟んだ一対の対向電極（背面電極及び透明電極）から構成されている。係る有機発光素子の一対の対向電極間に電界が印加されると、発光層内に片方の電極から電子が注入されるとともに、もう片方の電極から正孔が注入される。電子と正孔とが発光層中で再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーが光として放出され、発光する。

【0003】

有機EL素子の有機薄膜を形成する方法として、例えば特許文献 1 は、有機薄膜と光熱変換層を有するドナーシートを用いて、レーザにより有機薄膜を熱転写する方法を提案している。



## 【0004】

## 【特許文献1】

国際公開第00/41893号パンフレット

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところが特許文献1のような熱転写法の場合、有機層の接合界面に気体を巻き込むという問題がある。有機層の界面の状態により、有機EL素子の発光効率や耐久性、更に発光面状の均一性が異なるため、有機層の接合界面に気体の巻き込みがあると、素子機能が悪化する。

## 【0006】

またプリント技術分野で利用されている熱ヘッドやレーザを用いたパターン状の熱書き込みにより、ドナーから有機薄膜を転写する場合、熱拡散性によりパターンの周辺に温度分布が生じて、有機薄膜パターンの輪郭がきれいにドナー側から切断されない。このため得られた有機EL素子において発光量のばらつきが生じたり、電氣的不良や薄膜破片による欠陥が生じたり、更に耐久性も悪くなるという問題がある。基板と熱ヘッドやレーザとの位置合わせの不良により、歩留まりが低下するという問題もある。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、有機層を簡便に基板上に形成できるとともに、均一性及び良好な接合界面を有する有機電界発光素子を製造する方法及びその製造方法により得られる有機電界発光素子を提供することであり、詳しくは、均一な有機層を形成することにより、発光効率及び耐久性に優れた有機電界発光素子を効率良く製造できる方法及びその製造方法により得られる有機電界発光素子を提供することである。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、基板の接合面のJIS B0601-1982により規定される表面粗さの最大高さ $R_{max}$ を、転写材料が有する有機層の膜厚を

100とした場合に0以上～50以下とすることにより、有機層を簡便に基板上に形成できるとともに、均一性及び良好な接合界面を有する有機電界発光素子を製造できることを発見した。

#### 【0009】

すなわち、本発明の第一の有機電界発光素子の製造方法は、支持体上に少なくとも一層の有機層を有する転写材料を用いて、前記有機層側が、一部又は全面に電極を有する第一の基板の電極側と対面するように、前記転写材料と前記第一の基板とを重ねて、加熱処理及び加圧処理のすくなくとも一方を施し、次いで前記支持体を引き剥がすことにより前記第一の基板の電極側に前記有機層を転写する有機電界発光素子の製造方法であって、前記電極と接する前記第一の基板のJIS B0601-1982により規定される表面粗さの最大高さ $R_{max}$ が、前記有機層の膜厚を100とした場合に0以上50以下であることを特徴とする。

#### 【0010】

本発明の第二の有機電界発光素子の製造方法は、パターン部を有する版上に少なくとも一層の有機層を有する転写材料を用いて、前記有機層側が、一部又は全面に電極を有する第一の基板の電極側と対面するように、前記転写材料と前記第一の基板とを重ねて、加熱処理及び加圧処理のすくなくとも一方を施し、次いで前記支持体を引き剥がすことにより前記第一の基板の電極側に前記有機層を転写する有機電界発光素子の製造方法であって、前記電極と接する前記第一の基板のJIS B0601-1982により規定される表面粗さの最大高さ $R_{max}$ が、前記有機層の膜厚を100とした場合に0以上50以下であることを特徴とする。

#### 【0011】

第一及び第二の製造方法において、前記第一の基板に前記有機層が転写された後、一部又は全面に電極を有する第二の基板の前記電極側を、前記第一の基板の前記有機層側の上面に貼り合わせるのが好ましい。前記第二の基板の電極との接合面のJIS B0601-1982により規定される表面粗さの最大高さ $R_{max}$ が、前記有機層の膜厚を100とした場合に0以上50以下であるのが好ましい。前記第一の基板及び第二の基板の少なくとも一方の熱線膨張係数が20 ppm/℃以下であるのが好ましい。前記第一基板及び第二の基板の少なくとも一方の表面上に平滑層を設けるこ

とができる。前記平滑層は、紫外線硬化性有機化合物、電子線硬化性有機化合物、熱硬化性有機化合物、無機酸化物及び無機窒化物からなる群から選択される少なくとも一種により形成されるのが好ましい。

#### 【0012】

前記有機層は少なくとも発光性有機層を含むのが好ましい。本発明の製造方法において、同一又は異なる組成の有機層を有する複数の転写材料を使用するか、同一又は異なる組成の複数の有機層を有する転写材料を使用することにより、前記第一の基板上に複数の有機層を転写することができる。

#### 【0013】

第一の基板上の電極、及び第二の基板上の電極のうちの少なくとも一方は透明であるのが好ましい。第一の基板、及び第二の基板のうちの少なくとも一方は透明であるのが好ましい。第一の基板及び第二の基板の両方又はどちらか一方は、被成膜面に、剥離転写法により転写される有機層以外の有機層（例えば塗布法により設けた有機層）を表層に有してもよい。

#### 【0014】

本発明の製造方法により得られる有機電界発光素子は、発光効率及び耐久性に優れる。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

以下本発明について詳細に説明する。

##### [1] 基板（第一の基板及び第二の基板）

##### (1) 第一の基板

本発明において使用する第一の基板は、後述する剥離転写法により転写材料の有機層が転写される支持体としての機能を有する。第一の基板の接合面のJIS B0601-1982により規定される表面粗さの最大高さ $R_{max}$ は、転写材料に転写される有機層の膜厚を100とした場合に0以上～50以下である必要がある。上記最大高さ $R_{max}$ が50を超えると、剥離転写法により有機層を形成した際に、製膜不良（例えば接合界面の密着不良）を生じるので、作製した有機EL素子に性能の不均一（例えば短絡や欠落による発光不良）が発生する。上記最大高さ $R_{max}$ は0.0001～25で

あるのが好ましく、0.01~25であるのがより好ましく、0.01~10であるのが特に好ましい。

#### 【0016】

JIS B0601-1982で規定される最大高さRmaxとは、図1に示すように断面曲線から基準長さの部分を抜き取り、その抜き取り部分の平均線に平行な2直線（山頂線と谷底線）で抜き取り部分を挟んだ時、この2直線の間隔を縦倍率の方向（Z軸方向）に測定した値をいう。最大高さRmaxを測定する方法としては、原子間力顕微鏡法、共焦点顕微鏡法、触針法、光学顕微干涉法、多重干涉法、光切断法等が挙げられるが、原子間力顕微鏡法及び共焦点顕微鏡法を用いるのが好ましい。

#### 【0017】

第一の基板の熱線膨張係数は20 ppm/℃以下であるのが好ましい。熱線膨張係数は、試料を一定速度で加熱し、その長さの変化を検知する方法により測定され、主にTMA法により測定される。熱線膨張係数が20 ppm/℃よりも大きいと、加熱転写後の冷却時や加熱経時等により電極や有機層にクラックや剥がれが生じ、貼合せ工程で作製した素子の接合不良の原因となる。

#### 【0018】

第一の基板を構成するための材料としては、JIS B0601-1982により規定される表面粗さの最大高さRmaxが0以上~50以下となる基板を構成できるものであれば特に限定されない。第一の基板を構成する材料の具体例としては、ジルコニア安定化イットリウム（YSZ）、ガラス等からなる無機フィルム；アルミ、銅、ステンレス、金、銀等からなる金属箔；ポリイミド、液晶性ポリマー、フッ素樹脂〔例えば4フッ化エチレン樹脂（PTFE）、3フッ化塩化エチレン樹脂（PCTFE）〕、ポリエステル〔例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（PEN）〕、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン（PES）、硬質塩化ビニル等からなるプラスチックシート等を挙げることができる。第一の基板は上記材料群の中から選択された単一の材料から構成されてもよいが、上記材料群の中から複数選択された積層体であってもよい。これらの中でも、加工のしやすさやコストの点からアルミ箔、銅箔、ポリイミドシート、硬質塩化ビニルシート又はこれらの群から選ばれた少なくとも二種からなる積層体が好ましい。第一の基板の

厚みは通常  $5\ \mu\text{m}$  ~  $3\ \text{mm}$  であり、 $25\ \mu\text{m}$  ~  $1\ \text{mm}$  であるのが好ましく、 $50\ \mu\text{m}$  ~  $0.5\ \text{mm}$  であるのがより好ましい。第一の基板としては透明又は不透明のいずれのものも用いることが出来る。但し、第一の基板側から発光を取り出す場合、光の散乱や減衰を抑えるため実質的に無色透明であるのが好ましい。実質的に無色透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味する。基板の光透過率は好ましくは50%以上、特に好ましくは70%以上である。

#### 【0019】

第一の基板の有機層を設ける側の面に平滑層を設け、得られた面を接合面とすることができる。これにより第一の基板の接合面のJIS B0601-1982により規定される表面粗さの最大高さ $R_{\text{max}}$ を調整することができる。平滑層を構成するための材料としては、有機電界発光素子の発光性能等を悪化するものでなければ特に限定されない。平滑層を構成するための材料として、熱硬化性有機化合物、紫外線硬化性有機化合物、電子線硬化性有機化合物、無機酸化物及び無機窒化物からなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましく用いられる。

#### 【0020】

平滑層を紫外線硬化性有機化合物、電子線硬化性有機化合物又は熱硬化性有機化合物により構成する場合に用いるモノマーには特に限定はない。上記モノマーとは、紫外線、電子線又は熱により、付加重合又は開環重合し、樹脂になる化合物を指す。紫外線、電子線又は熱により付加重合する化合物としては、エチレン性不飽和結合を有する化合物が挙げられる。紫外線、電子線又は熱により開環重合性を有する化合物としてはエポキシ基を有する化合物が挙げられる。

#### 【0021】

エチレン性不飽和結合を有する化合物とは、炭素-炭素不飽和結合を一個以上有するエチレン性不飽和基を有する化合物であって、例えばアクリル酸及びその塩、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸及びその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、ウレタンアクリレート類、ウレタンメタクリレート類、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類、スチレン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、N-ビニル複素環類、アリルエーテル類、アリルエステル類及びそれらの誘導体等が挙げられる。こ

れらは、アクリロイル基、メタクリロイル基、エタクリロイル基、アクリルアミド基、アリル基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基等を含む化合物である。これらの化合物は、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。エチレン性不飽和結合を有する化合物は、エポキシ環を少なくとも一個有する化合物であってもよく、例えばグリシジルアクリレートなどであってもよい。エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、重合性を有する限り、単量体のみならずオリゴマー又は高分子量体であってもよい。以下エチレン性不飽和結合を有するモノマーのうち、代表的なものを例示するが、これらに限定する趣旨ではない。

#### 【0022】

(メタ) アクリル酸エステル類としてポリエステルアクリレート及びポリエステルメタクリレートが挙げられる。これらの市販品として、例えば東亜合成化学工業(株)の「アロニックスM-5300」(商品名。以下同様。)、 「アロニックスM-5400」、 「アロニックスM-5500」、 「アロニックスM-5600」、 「アロニックスM-5700」、 「アロニックスM-6100」、 「アロニックスM-6200」、 「アロニックスM-6300」、 「アロニックスM-6500」、 「アロニックスM-7100」、 「アロニックスM-8030」、 「アロニックスM-8060」及び「アロニックスM-8100」;大阪有機化学工業(株)の「ビスコート700」(商品名。以下同様。)及び「ビスコート3700」;日本化薬(株)の「カヤラッドHX-220」(商品名。以下同様。)及び「カヤラッドHX-620」等が挙げられる。

#### 【0023】

エチレン性不飽和結合とエポキシ環とを有する化合物として、エポキシアクリレート及びエポキシメタクリレートが挙げられる。これらの市販品として、例えば新中村化学(株)の「NKエステルEA-800」(商品名。以下同様。)、 「NKエステルEPM-800」、大阪有機化学工業(株)の「ビスコート600」(商品名。以下同様。)、 「ビスコート540」、サンノプコ(株)の「フォトマー3016」(商品名。以下同様。)、 「フォトマー3082」等が挙げられる。

#### 【0024】

ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレートとして、例えば東亜合成化学

工業（株）の「アロニックスM-1100」（商品名。以下同様。）、「アロニックスM-1200」、「アロニックスM-1210」、「アロニックスM-1250」、「アロニックスM-1260」、「アロニックスM-1300」、「アロニックスM-1310」、大阪有機化学工業（株）の「ビスコート812」（商品名。以下同様。）、「ビスコート823」、「ビスコート832」、新中村化学（株）の「NKエステルU-4HA」（商品名。以下同様。）、「NKエステルU-108A」、「NKエステルU-122A」、「NKエステルU-200AX」、「NKエステルU-340AX」、「NKエステルU-1084A」、「NKエステルU-4HA」、「NKエステルU-6HA」、「NKエステルU-324A」、「NKエステルU-A-100」、「NKエステルU-401A」、「NKエステルU-1301A」、「NKエステルU-601BA」、「NKエステルU-1001BA」、「NKエステルU-423A」、「NKエステルU-412TXA」、「NKエステルU-423TXA」、「NKエステルU-0108B」等が挙げられる。

#### 【0025】

単官能アクリレート及び単官能メタクリレートとして、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルアクリレート、トリシクロデカニルオキシアクリレート、ノニルフェニルオキシエチルアクリレート、1,3-ジオキソランアクリレート、グリシジルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、ブトキシエチルアクリレート等が挙げられる。単官能アクリレート及び単官能メタクリレートとしては、その他にエチレンオキシド変性フェノキシ化りん酸アクリレート、エチレンオキシド変性ブトキシ化りん酸アクリレート、東亜合成化学工業（株）の「アロニックスM-101」（商品名。以下同様。）、「アロニックスM-102」、「アロニックスM-111」、「アロニックスM-113」、「アロニックスM-114」、「アロニックスM-117」、「アロニックスM-120」、「アロニックスM-152」及び「アロニックスM-154

」、新中村化学（株）の「MKエステルM-20G」（商品名。以下同様。）、「MKエステルM-40G」、「MKエステルM-90G」、「MKエステルM-230GCB-1」、「MKエステルSA」、「MKエステルS」、「トポレンM」、「MKエステルAMP-18G」、「MKエステルAMP-20G」、「MKエステルAMP-60G」、「MKエステルAM-90G」、「MKエステルA-SA」及び「MKエステルLA」等が挙げられる。

#### 【0026】

多官能アクリレート、多官能メタクリレート及び多官能オリゴマーとして、例えば、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、イソシアヌル酸ジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、イソシアヌル酸トリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロピレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロピレンオキシド変性ジペンタエリスリトールポリアクリレート、エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールポリアクリレート、ポリオキシエチレン化ビスフェノールAのジメタクリレート、ポリオキシエチレン化ビスフェノールAのジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1, 3-ジオキサンジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-5, 5-ジヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサントリアクリレート、トリメチロールプロパンの



プロピレンオキサイド付加物のトリアクリレート、ジペンタエリスリトールのカプロラクトン付加物のヘキサアクリレート、ヒドロキシポリエーテルのポリアクリレート等が挙げられる。

### 【0027】

多官能アクリレート、多官能メタクリレート及び多官能オリゴマーの市販品として、東亜合成化学工業（株）の「アロニックスM-210」（商品名。以下同様。）、「アロニックスM-215」、「アロニックスM-220」、「アロニックスM-230」、「アロニックスM-233」、「アロニックスM-240」、「アロニックスM-245」、「アロニックスM-305」、「アロニックスM-309」、「アロニックスM-310」、「アロニックスM-315」、「アロニックスM-320」、「アロニックスM-325」、「アロニックスM-330」、「アロニックスM-400」、「アロニックスT0-458」、「アロニックスT0-747」、「アロニックスT0-755」、「アロニックスTHIC.」及び「アロニックスTA2」、日本化薬（株）の「カヤラッドTC-110S」（商品名。以下同様。）、「カヤラッドTC-120S」、「カヤラッドHDDA」、「カヤラッドNPGDA」、「カヤラッドTPGDA」、「カヤラッドPEG400DA」、「カヤラッドMANDA」、「カヤラッドHX-220」、「カヤラッドHX-620」、「カヤラッドR-551」、「カヤラッドR-712」、「カヤラッドR-604」、「カヤラッドR-167」、「カヤラッドTPA-320」、「カヤラッドTPA-330」、「カヤラッドPET-30」、「カヤラッドD-310」、「カヤラッドD-330」、「カヤラッドDPHA」、「カヤラッドDPCA-20」、「カヤラッドDPCA-30」、「カヤラッドDPCA-60」及び「カヤラッドDPCA-120」、新中村化学（株）の「NKエステル1G」（商品名。以下同様。）、「NKエステル2G」、「NKエステル3G」、「NKエステル4G」、「NKエステル5G」、「NKエステル14G」、「NKエステル23G」、「NKエステルBG」、「NKエステルHD」、「NKエステルNPG」、「NKエステルAPG-400」、「NKエステルAPG-700」、「NKエステルA-BPE-4」、「NKエステル701A」、「NKエステルTMPT」、「NKエステルA-TMPT」、「NKエステルA-TMM-3」、「NKエステルA-TMM-3L」、「NKエステルA-TMMT」、「NKエステル9PG」、「NKエステル701」、「NKエステルBPE-100」、「NKエステルBPE-200」、「NKエステルBPE-500」、「NKエステルBPE-1300」、「NKエステルA-200」、「NKエステルA-400」、「NKエステルA-600」、「NKエステルA-HD」、「NKエステルA-NPG」、「N

KエステルAPG-200」、「NKエステルA-BPE-10」、「NKエステル701-A」及び「NKエステルA-BPP-3」等が挙げられる。

#### 【0028】

エチレン性不飽和結合を有する化合物のその他の例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルピロリドン等が挙げられる。またエチレンジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、アクリロイルモルフォリン等のポリオールの不飽和エステル類モノマーを挙げることができる。これらは分子内に不飽和結合が二個以上あってもよい。

#### 【0029】

開環重合性を有するエポキシ基を有する化合物の具体例としては、エポキシ基含有のグリシジルエーテルが挙げられ、共栄社化学（株）の「エポライトM-1230」（商品名。以下同様。）、「エポライト40E」、「エポライト200E」、「エポライト400E」、「エポライト70P」、「エポライト200P」、「エポライト400P」、「エポライト1500NP」、「エポライト1600」、「エポライト80MF」、「エポライト100MF」、「エポライト4000」、「エポライト3002」、「エポライトFR-1500」等を挙げることができる。

#### 【0030】

上記モノマーとしては、多官能の単量体、オリゴマー又は高分子量体が好ましい。多官能の単量体、オリゴマー又は高分子量体の例として、分子鎖の末端あるいは側鎖にアクリレート基を有するポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリエーテル、ポリカーボネートのプレポリマー等が挙げられる。中でも好ましくは、アクリレート基を有するポリエステル（ペンタエリスリトールアクリレート等）、アクリレート基を有するポリウレタン（例えば新中村化学（株）の「NKエステルU-108A」、「NKエステルU-1001BA」等）である。

#### 【0031】

上記モノマーのうちラジカル重合系のものとしては、ウレタンアクリレート系、アクリル系、メタクリル系等が好ましく、カチオン重合系のものとしてはエポ

キシ基含有のグリシジルエーテル系が好ましい。

### 【0032】

上記モノマーの中には、必要に応じて反応開始剤、増感剤、架橋剤、硬化剤、重合促進剤等を加えて使用することができる。光反応開始剤、光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類（ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン等）、ベンゾイン類、チオキサントン類、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾ化合物等を挙げることができる。これらの詳細については「紫外線硬化システム」（1989年、総合技術センター）第63頁～第147頁等に記載されている。好ましい光反応開始剤としては、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類が用いられる。具体的化合物例としては、日本チバガイギー（株）製「イルガキュア184」（商品名。以下同様。）、「イルガキュア651」、「イルガキュア1174」等が挙げられる。

### 【0033】

開環重合用の重合開始剤として、カチオン重合開始剤を挙げることができる。カチオン重合開始剤の例としては、芳香族オニウム塩、周期表第VIa族元素のスルホニウム塩を挙げることができる。芳香族オニウム塩としては、具体的には、周期表第Va族元素の塩、例えばスルホニウム塩（例えばヘキサフルオロリン酸トリフェニルフェナシルホスホニウム等）、周期表第VIa族元素の塩、例えばスルホニウム塩（例えばテトラフルオロホウ酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロリン酸トリフェニルホスホニウム、ヘキサフルオロリン酸トリス（4-チオメトキシフェニル）スルホニウム及びヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム等）、及び周期表第VIIa族元素の塩、例えばヨードニウム塩（例えば塩化ジフェニルヨードニウム等）を挙げることができる。このような芳香族オニウム塩をカチオン重合開始剤に用いる場合、モノマーとしてはエポキシ系の化合物が好ましい。これは、米国特許第4,058,401号、同第4,069,055号、同第4,101,513号及び同第4,161,478号明細書に詳細に記述されている。周期表第VIa族元素のスルホニウム塩としては、ヘキサフルオロアンチモン酸トリアリールスルホニウムを挙げられる。このような重合開始剤の含有量は、モノマー100重量

部あたり0.5～30重量部が好ましく、特に2～20重量部が好ましい。モノマー100重量部あたり0.5重量部未満の場合は紫外線を照射したときに硬化速度が極端に遅くなる等の理由で好ましくない。反応開始剤としては、金属錯体よりも、有機化合物である方が好ましい。

#### 【0034】

平滑層はバインダーを含んでいてもよい。バインダーとしてはモノマーと相溶しても非相溶でもよく、一般に膜を形成しうる種々の樹脂を用いることができる。好ましくは、電極層及び基板表面と接着性の良好な樹脂を用いる。このようなバインダー樹脂は、例えばモノマー100重量部当たり約10～600重量部の割合で使用するのが好ましい。本発明において、上記のモノマー及びバインダー樹脂を溶解または分散するための溶剤としては、従来公知の溶剤が自由に使用できる。

#### 【0035】

上記バインダー樹脂としては、このような目的に従来公知であるバインダー樹脂のいずれも使用することができ、通常耐熱性が高いものが選択される。例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアクリル系樹脂（例えばポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリスチレン-2-アクリロニトリル）、ポリビニルピロリドンを始めとするビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂（例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体）、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン、ポリフェニレンオキサイド、セルロース系樹脂（例えばメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテート水素フタレート、酢酸セルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリアセテート）、ポリビニルアルコール系樹脂（例えばポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどの部分ケン化ポリビニルアルコール）、石油系樹脂、ロジン誘導体、クマロン-インデン樹脂、テルペン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂（例えばポリエチレン、ポリプロピレン）などが用いられる。水溶性バインダーとしては公知の種々の水溶性及び／または水分散性ポリマーを使用しうるが、乾燥後に水溶性でなくなる水分散性ポリマーが好ましい。

#### 【0036】

平滑層は、モノマーを単独で適当な溶剤中に溶解もしくは分散させるか、又はモノマーとバインダーとを適当な溶剤中に溶解又は分散させることにより塗工液を調製し、第一の基板の電極層を設ける側の表面に、塗布後乾燥することにより得られる。平滑層の厚みは通常 $0.05\sim 50\mu\text{m}$ であり、 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ であるのがより好ましい。平滑層の厚みが $50\mu\text{m}$ 超では柔軟性に欠けるため、作業時に塗膜中にクラックが入るなどの故障が生じる。平滑層の厚みが $0.05\mu\text{m}$ より薄いと、塗布する面の平滑性によっては平滑層を設けても十分な平滑性が得られないため好ましくない。平滑層は2層以上の層で構成してもよい。

#### 【0037】

本発明の平滑層は硬膜剤の添加によって硬化されていてもよい。有機溶剤系のポリマーを硬化する場合には、特開昭61-199997号、同58-215398号等に記載されている硬膜剤が使用できる。水溶性ポリマーの硬化には、米国特許第4,678,739号明細書の第41欄、特開昭59-116655号、同62-245261号、同61-18942号等に記載の硬膜剤が適している。これらの具体例としては、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒド等）、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤（N，N'-エチレンビス（ビニルスルホニルアセタミド）エタン等）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素等）、高分子硬膜剤（特開昭62-234157号等に記載の化合物）が挙げられる。

#### 【0038】

平滑層には、酸化防止剤、帯電防止剤、分散剤、安定剤、滑剤等の各種の添加剤を適宜組み合わせて加えることができる。モノマー中に、硬化を阻害しても実用上差し支えのない範囲で乾燥剤を添加してもよい。乾燥剤としては、特に限定されることはなく、半導体分野で使用される一般的なものをを用いることができる。乾燥剤としては、例えばアルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、硫酸塩、金属ハロゲン化物、過塩素酸塩、有機物、有機金属化合物などが挙げられる。

#### 【0039】

塗工液には塗布助剤、帯電防止、搬送滑剤等の目的で種々の界面活性剤を添加

することができる。界面活性剤としては非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等を用いることができる。これらの具体例は特開昭62-173463号、同62-183457号各公報等に記載されている。界面活性剤として有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号の第8～17欄、特開昭61-20944号、同62-135826号等に記載されているフッ素系界面活性剤、又はフッ素油等のオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂等の固体状フッ素化合物樹脂を代表とする疎水性フッ素化合物が挙げられる。界面活性剤としてポリエチレンワックス、アミドワックス、シリコン系樹脂の微粉末、フッ素系樹脂の微粉末等の固形あるいはワックス状物質：フッ素系、リン酸エステル系等の界面活性剤：パラフィン系オイル、シリコン系オイル、フッ素系オイル等のオイル類等、従来公知の離型剤がいずれも使用できる。シリコン系オイルとしては、無変性のもの以外にカルボキシ変性、アミノ変性、エポキシ変性、ポリエーテル変性、アルキル変性等の変性シリコンオイルを単独あるいは2種以上併用して用いることができる。その例としては、信越シリコン（株）発行の「変性シリコンオイル」技術資料の6～18B頁に記載の各種変性シリコンオイルを挙げることができる。平滑層に有機溶剤系のバインダーを用いる場合は、係るバインダーの架橋剤と反応しうる基（例えばイソシアネートと反応しうる基）を有するアミノ変性シリコンオイルが、また水溶性バインダー中に乳化分散して用いる場合は、カルボキシ変性シリコンオイル（例えば信越シリコン（株）製：商品名X-22-3710）あるいはエポキシ変性シリコンオイル（例えば信越シリコン（株）製：商品名KF-100T）が有効である。

#### 【0040】

塗工液の塗布方法としては、ダブルロールコータ、スリットコータ、エアナイフコータ、ワイヤーバーコータ、スライドホッパー、スプレーコーティング、ブレードコータ、ドクターコータ、スクイズコータ、リバーズロールコータ、トランスファーロールコータ、エクストロージョンコータ、カーテンコータ、ダイコータ、グラビアロールによる塗工法、押し出し塗布法、ロール塗布法等の公知の方法を用いることができる。

## 【0041】

平滑層の硬化方法について一般的な例を挙げるが、以下に限定されるものではない。硬化方法として電子線照射を用いる場合は、透過力、硬化力の面から加速電圧が好ましくは100～1000 KV、より好ましくは100～300 KVの電子線加速器を用い、ワンパスの吸収線量が0.5～20 Mradになるようにするのが好ましい。加速電圧、あるいは電子線照射量がこの範囲より低いと電子線の透過力が低過ぎて支持体の内部まで十分な硬化が行われず、またこの範囲より大き過ぎるとエネルギー効率が悪化するばかりでなく、支持体の強度低下や樹脂、添加剤の分解等品質上好ましくない影響が現れる。電子線加速器としては、例えばエレクトロカーテンシステム、スキヤニングタイプ、ダブルスキヤニングタイプ等のいずれでもよい。なお電子線照射に際しては酸素濃度が高いと電子線硬化性有機化合物の硬化が妨げられるため、窒素、ヘリウム、二酸化炭素等の不活性ガスによる置換を行い、酸素濃度を600 ppm以下、好ましくは400 ppm以下に抑制した雰囲気中で照射するのが好ましい。

## 【0042】

硬化方法として紫外線照射を行う場合は、80 W/cm以上のランプを用いるのが好ましい。80 W/cm以上のランプとしては、例えば低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等があり、オゾン発生の少ないオゾンレスタイプもある。

## 【0043】

硬化方法として加熱を行う場合は、一般の熱風ヒータ、セラミックヒータ、電熱板、ホットプレート、熱ヒートローラー、ラミネーター、ホットスタンプ、サーマルヘッド、レーザー等を用いることができる。レーザー光としては、例えば、アルゴンやクリプトンのようなイオンガスレーザー、銅、金及びカドミウムのような金属蒸気レーザー、ルビーやYAGのような固体レーザー、または750～870 nmの赤外域で放出するガリウムヒ素のような半導体レーザー等のレーザーが使用できる。しかしながら実際的には、小型、低コスト、安定性、信頼性、耐久性及び変調の容易さの点で半導体レーザーが有効である。レーザーを用いるシステムでは、平滑層、またはその周辺層にレーザー光を強く吸収する材料を含有す

るのが好ましい。レーザー光を強く吸収する材料にレーザー光を照射すると、この吸収性材料が光エネルギーを熱エネルギーに変換し、すぐ近くのモノマーにその熱を伝達し、硬化される温度まで加熱される。この吸収性材料は平滑層と第一の基板との接着面に層を成して存在させてもよいし、又はモノマーに混合してもよい。

#### 【0044】

平滑層に用いる無機酸化物及び／または無機窒化物について述べる。熱線膨張係数が $20\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下である絶縁層としては、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、酸化亜鉛、酸化アルミ、酸化チタン、酸化銅等の金属酸化物、窒化珪素、窒化ゲルマニウム、窒化アルミニウム等の金属窒化物を好ましく用いることができ、これらのうちの一種もしくは二種以上を用いることができる。金属酸化物及び／又は金属窒化物絶縁層の厚みは $10\text{ nm}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。金属酸化物及び／又は金属窒化物絶縁層の厚みが $10\text{ nm}$ よりも薄いと絶縁性が低下する。金属酸化物及び／又は金属窒化物絶縁層の厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ よりも厚いとクラックが生じやすくなり、ピンホールができ絶縁性が低下する。

#### 【0045】

金属酸化物及び／または金属窒化物絶縁層を製膜する方法としては、特に限定されることはないが、蒸着法、スパッタ法、CVD法等の乾式法や、ゾルーゲル法等の湿式法または金属酸化物及び／または金属窒化物の粒子を溶剤に分散し塗布する方法もとることができる。

#### 【0046】

平滑層の熱線膨張係数は、 $20\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下で有るのが好ましい。平滑層の熱線膨張係数が $20\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ よりも大きいと転写後の冷却時や加熱経時にクラックや剥がれが生じ、耐久性悪化の原因となる。

#### 【0047】

熱線膨張係数が $20\text{ ppm}$ 以下のプラスチック材料としては、ポリイミドや液晶ポリマーが好ましく用いることができる。これらのプラスチック材料の性質等の詳細については「プラスチック・データブック」（旭化成アミダス（株）「プラスチック」編集部編）等に記載されている。



## 【 0 0 4 8 】

平滑層を設ける前に必要により、表面処理を施したり、アンダーコート層を設けても良い。これにより、素子の剥れ等を防止し、耐久性を向上することができる。また第一の基板には絶縁層を設けてもよい。絶縁層としては特に限定されることはなく、平滑層が絶縁層として機能するようにしてもよい。

## 【 0 0 4 9 】

第一の基板の形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、発光素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができる。一般的に形状としては、板状またはシート状であるのが好ましい。第一の基板は可撓性を有してもよい。

## 【 0 0 5 0 】

第一の基板の水分透過率は、JIS K7129Bに準拠した方法であって、主としてMOCON法により測定した値が $0.01\text{g/m}^2\cdot\text{day}$ 以下であるのが好ましい。さらには第一の基板の酸素透過率がJIS K7126B法に準拠した方法であって、主としてMOCON法により測定した値が $0.01\text{cc/m}^2\cdot\text{day}$ 以下であるのが、発光素子内に耐久性悪化の原因となる水分や酸素の侵入を防止するので好ましい。

## 【 0 0 5 1 】

## (2) 第二の基板

第二の基板は、剥離転写法による転写、又はその繰り返しにより第一の基板上に形成された単層又は積層の有機層の上面に設ける。第二の基板の接合面のJIS B0601-1982により規定される表面粗さの最大高さ $R_{\text{max}}$ は、剥離転写法による転写、又はその繰り返しにより第一の基板上に形成された単層又は積層の有機層の膜厚を100とした場合に0以上～50以下であるのが好ましい。第二の基板の最大高さ $R_{\text{max}}$ は0～25であるのがより好ましく、0.0001～10であるのが特に好ましい。

## 【 0 0 5 2 】

第二の基板の熱線膨張係数は $20\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であるのが好ましい。以上のような第二の基板を構成する材料としては、上記(1)で述べた第一の基板を構成する材料と同じものが挙げられる。第二の基板にも上記(1)で述べた平滑化層を設けるのが好ましい。第二の基板の厚み、水分透過率等に関する要件は上記(1)で述べた第一の基板と同じである。

## 【0053】

第二の基板としても透明又は不透明のいずれのものも用いることが出来る。但し第二の基板も設ける場合、有機EL素子から発光を取り出す際の光の散乱や減衰を抑えるため、第一の基板及び第二の基板のうちの少なくとも一方は無色透明であるのが好ましい。

## 【0054】

## [2] 有機電界発光素子の製造方法

本発明の有機電界発光素子の製造方法は、支持体又は所定のパターン部を有する版上に少なくとも一つの有機層を形成することにより転写材料を作製し、有機層側が第一の基板の被成膜面に対面するように転写材料を第一の基板に重ねて加熱及び／又は加圧し、支持体又は版を引き剥がすことにより有機層を第一の基板の被成膜面に転写するものである。転写材料は1種であっても良いし、同一又は異なる組成の有機層を有する2種以上の転写材料を使用してもよい。

## 【0055】

第一の基板に有機層を転写した後、一部又は一面に電極を有する第二の基板の電極側を、第一の基板の有機層側の上面に貼り合わせるのが好ましい。第二の基板は、その電極上に、剥離転写法により転写される有機層以外の有機層（例えば塗布法により設けた有機層）を有してもよい。

## 【0056】

剥離転写法は、転写材料を加熱及び／又は加圧することにより有機層を軟化させて、第一の基板の被成膜面に接着させた後、支持体又は版を剥離することにより、有機層だけを被成膜面に残留させる方法（転写方法）である。加熱及び／又は加圧手段としては、一般に公知の方法を用いることができ、例えばラミネータ、赤外線ヒータ、熱ヘッド、熱板、プレス機等を用いることができる。ラミネータとしては、例えばファーストラミネータVA-400III（大成ラミネータ（株）製）や、熱転写プリント用の熱ヘッド、熱板プレス機等を用いることができる。

## 【0057】

転写用の温度は特に限定的でなく、有機層の材質や加熱部材によって変更する

ことができるが、一般に40～250℃が好ましく、更に50～200℃が好ましく、特に60～180℃が好ましい。ただし転写用の温度の好ましい範囲は、加熱部材、転写材料及び第一の基板の耐熱性に関係しており、耐熱性が向上すればそれによっても変化する。2種以上の転写材料を使用する場合には、最初に転写する転写材料の転写温度が次に転写する転写材料の転写温度以上であり、2種以上の有機層を有する転写材料を使用する場合には、最初に転写する有機層の転写温度が次に転写する有機層の転写温度以上であるのが好ましい。

#### 【0058】

転写用の圧力は特に限定的でなく、有機層の材質や加圧部材によって変更することができるが、一般に0～10t/cm<sup>2</sup>が好ましく、更に0～5 t/cm<sup>2</sup>が好ましく、特に0～2 t/cm<sup>2</sup>が好ましい。ただし転写用の圧力の好ましい範囲は、加圧部材、転写材料及び第一の基板の耐圧性に関係しており、耐圧性が向上すればそれによっても変化する。

#### 【0059】

有機層又はその高分子成分のガラス転移温度又は流動開始温度が40℃以上で、かつ転写温度+40℃以下であるのが好ましい。また転写する2種以上の有機層は少なくとも1種の共通成分を含有してもよい。

#### 【0060】

転写前に、第一の基板及び／又は転写材料を予熱してもよい。第一の基板及び／又は転写材料の予熱温度は30℃以上で、かつ転写温度+20℃以下であるのが好ましい。また支持体又は版を引き剥がす時の温度は-50℃以上で、かつ転写温度以下であるのが好ましい。

#### 【0061】

支持体又は版を剥離した後で転写された有機層を再度加熱してもよい。有機層が第一の基板の被成膜面に対面するように転写材料を第一の基板に重ねて加熱する際に、加圧も行ってもよい。

#### 【0062】

有機層が第一の基板の被成膜面に対面するように転写材料を第一の基板に重ねる際に、転写材料の第一の基板に対する進入角度を比較的大きくするほうが気泡

などの巻込みが少ないので好ましい。また支持体または版を第一の基板上に転写された有機層から引き剥がす際に、支持体または版の有機層に対する剥離角度を比較的大きくするのが好ましい。

#### 【0063】

転写材料及び／又は第一の基板は連続ウェブであるのが好ましい。本発明において有機電界発光素子の製造に使用する転写材料は、支持体または版上に有機層を形成してなり、1つの支持体または版に同一又は異なる組成の2種以上の有機層が面順次に形成されていてもよい。有機層は少なくとも発光性有機化合物又はキャリア輸送性有機化合物を有するのが好ましい。

#### 【0064】

本発明では、転写・剥離工程を繰返し行い、複数の有機層を第一の基板上に積層することもできる。複数の有機層は同一の組成であっても異なってもよい。同一組成の場合、転写不良や剥離不良による層の抜けを防止することができるという利点がある。異なる有機層を設ける場合、機能を分離することによって発光効率を向上する設計とすることができる。例えば、本発明の転写法により第一の基板の被成膜面に、透明導電層／発光性有機層／電子輸送性有機層／電子注入層／背面電極、透明導電層／ホール注入層／ホール輸送性有機層／発光性有機層／電子輸送性有機層／電子注入層／背面電極をこの順に、又は逆の順に積層することができる。

#### 【0065】

第一の基板に転写した有機層に対して、あるいは先に転写した有機層に転写した新たな有機層に対して、必要に応じて再加熱及び／又は再加圧するのが好ましい。再加熱及び／又は再加圧により有機層は第一の基板又は先に転写した有機層にいっそう密着する。再加熱温度は転写温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ の範囲であるのが好ましい。再加圧は転写圧力の $\pm 100\%$ の範囲であるのが好ましい。

#### 【0066】

先の転写層が次の転写層に逆転写されないように、先の転写工程と次の転写工程の間で、被成膜面に密着力を向上するような表面処理を施してもよい。このような表面処理としては、例えばコロナ放電処理、火炎処理、グロー放電処理、プ

ラズマ処理等の活性化処理が挙げられる。表面処理を併用する場合、逆転写しなければ、先の転写材料の転写温度が次の転写材料の転写温度未満であってもよい。

#### 【0067】

本発明の有機電界発光素子の製造装置は、支持体または版上に湿式法等により有機層を形成した転写材料を送給する装置と、転写材料を加熱及び／又は加圧しながら第一の基板の被成膜面に押し当てることにより、有機層を第一の基板の被成膜面に転写する装置と、転写後に支持体または版を有機層から引き剥がす装置とを有する構成であるのが好ましい。

#### 【0068】

製造装置は、転写装置に送給する前に転写材料及び／又は第一の基板を予熱する手段を有するのが好ましい。また転写装置の後段に冷却装置を有してもよい。転写装置の前面には、転写材料の第一の基板に対する進入角度を大きくするための進入角度調整部を設けてもよく、転写装置又は冷却装置の後面には、支持体の有機層に対する剥離角度を大きくするための剥離角度調整部を設けてもよい。以上の有機電界発光素子の製造法・装置についての詳細は特開2002-260854号や特開2002-289346号等に記載されている。

#### 【0069】

##### [3] 転写材料

以下転写材料の構成及び内容について説明する。

##### (1) 構成

転写材料は、支持体又は所定のパターン部を有する版の支持面上に少なくとも一層の有機層が設けられたものである。第一の基板の被成膜面に複数の有機層を設ける場合、版を使用する場合は各有機層毎に独立した転写材料を作製するのが好ましく、支持体を使用する場合は各有機層毎に独立した転写材料を作製してもよいし、支持体上に面順次（積層順）に各有機層を並べて設けた1枚のウェブ状の転写材料を作製してもよい。後者の転写材料を使用すれば、転写材料の交換なしに、複数の有機層を連続的に転写することができる。

#### 【0070】

支持体又は版上に2層以上の有機層を予め積層した転写材料を使用すれば、1回の転写工程で第一の基板の被成膜面に多層膜を形成することができる。支持体上に2層以上の有機層を予め積層する場合、積層される各有機層間の界面が均一でないと正孔や電子の移動にムラが生じてしまうので、界面を均一にするために製膜法を慎重に選ぶ。製膜法としては、薄膜が形成できれば特に限定されるものではなく、例えば湿式法、乾式法（例：蒸着法）等が挙げられる。

#### 【0071】

##### (2) 支持体

本発明に使用する支持体は、化学的及び熱的に安定であれば、特に限定されない。支持体を構成する材料の具体例としては、ガラス薄膜；アルミ箔、銅箔、ステンレス箔、金箔、銀箔等の金属箔；ポリイミド、液晶性ポリマー、フッ素樹脂〔例えば4フッ化エチレン樹脂（PTFE）、3フッ化塩化エチレン樹脂（PCTFE）〕、ポリエステル〔例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（PEN）〕、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリオレフィン（例えばポリエチレン、ポリプロピレン）、ポリアリレート、硬質塩化ビニル等からなるプラスチックシート等を挙げることができる。支持体は上記材料群の中から選択された単一の材料から構成されてもよいが、上記材料群の中から複数選択された積層体であってもよい。中でも支持体としては、加工のしやすさやコストの点からガラス薄膜、ポリエチレンテレフタレートシート、又はこれらのいずれかを含む積層体が好ましい。

#### 【0072】

支持体の厚さは、有機層に熱が伝導し、有機層の転写が可能である限り、特に限定されない。転写材料が連続ウェブの場合、製品形態のコンパクト化の観点から、支持体の厚さは可能な限り薄いのが好ましい。支持体の厚さは、材質にもよるが一般的には $3\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ であり、好ましくは $3\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $4\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ である。

#### 【0073】

##### (3) 版

パターン部を有する版としては、通常の印刷用の凸版、平版、凹版又は孔版を

使用することができる。パターン部には、所望のパターンを設ければよい。凸版とは、所定のパターン部が非パターン部と同一平面上にあり、非パターン部がパターン部よりも陥没しているものである。従って凸版を使用する場合、第1の基板の被成膜面は凸版のパターン部と接触し、非パターン部とは接触しない。機械的方法により作製された凸版として、活版（活字を組んだ組版。活版には写真凸版を組み込む場合もある。）、活版を原版として合金を流し込むことにより作製される鉛版、木版、プラスチック版、ゴム版等がある。化学的方法により作製された凸版として、活版からなる原版に電気メッキを施したものがある。

#### 【0074】

本発明において使用する凸版としては、ガラス板又は金属箔に彫刻することにより得られる彫刻凸版、及び薬液を使って銅版又は銅円筒面の所定部分を腐食するエッチングにより得られるエッチング凸版が好ましい。彫刻凸版としては、光電的に原稿を走査することにより生じた電流により刻版装置を機能させ、版材に対してダイヤモンド針によって電流の強弱に対応して版を刻む電子彫刻により得られる電子彫刻凸版が挙げられる。彫刻凸版としては、レーザー光を利用して版材に対して版を刻むレーザー彫刻凸版も挙げられる。諧調のない線画を形成するには線画凸版を適用し、写真等のように諧調が必要な画像を形成するには網目凸版や電子彫刻凸版を適用する。

#### 【0075】

凸版のパターン部は、転写された有機層が所望のパターンとなるように配置されていればよい。例えば凸版として、板状の本体部上に横断面が長形状、正方形形状又は台形状の凸部が多数配列されたものが挙げられる。このような凸版を用いる場合、個々の凸部の接触面の面積は、転写条件やパターン形状により異なるが、転写時に凸部が潰れない程度の広さを有すればよく、版面の表面積を100とした時に5～100であるのが好ましく、5～95であるのがより好ましい。凸部の高さは0.5～50 $\mu\text{m}$ であるのが好ましい。凸部12の高さが0.5 $\mu\text{m}$ 未満であると、パターン以外の部分まで有機層が転写されてしまうおそれがある。

#### 【0076】

平版は、所定のパターン部と非パターン部とが巨視的には同一平面上に構成さ

れているものである。例えば有機層用塗布液を用いて平版上に有機層を形成する場合、ガラス板又は金属箔からなる基材の版面のうちパターン部を形成する部分に親液化処理を施し、非パターン部を形成する部分に撥液処理を施す。このように平版は化学的方法により作製するものであり、機械的方法では作製できない。平版としては、炭酸カルシウムを主成分とする石版、亜鉛、アルミニウム等の板を用いた金属平版、2種の異なる金属層により構成される版材を支持版上に設けた多層平版、ゼラチンを主成分とする感光液をガラス基材等に塗布したコロタイプ版等が挙げられる。コロタイプ版を使用した場合、ネガを焼き付けると露光部分が硬化するので、非硬化部分に有機層用塗布液を吸収させる（吸収により膨潤してもよい）ことによりパターン部を形成することができる。平版を使用する場合、第1の基板の被成膜面は転写材料のほぼ全面と接触する。

#### 【0077】

凹版は、所定のパターン部と非パターン部とが同一平面上にあり、パターン部が非パターン部よりも陥没しており、凸版と反対の型である。凹版を使用する場合、凹版全面に有機層を形成し、非パターン部の有機層を除去し（拭き取るか又は掻き落す）、陥没している部分のみに有機層を残す。機械的方法により作製された凹版として、銅版等に彫刻することにより得られる彫刻凹版がある。彫刻凹版としては、上述の電子彫刻により得られる電子彫刻グラビア版が挙げられる。彫刻凹版としては、レーザー彫刻凹版も挙げられる。化学的方法により作製された凹版として、薬液を使って銅版又は銅円筒面の所定部分を腐食するエッチングにより得られる写真画像用のグラビア版がある。

#### 【0078】

孔版は、所定のパターン部が表裏貫通している膜状又は板状のものである。孔版を使用する場合、貫通部分に有機層を充填し、これを乾燥膜として使用する。孔版としては、パターン部が網目状に形成された金網等からなる謄写版、非パターン部に樹脂を充填した絹網からなるシルクスクリーン版等がある。

#### 【0079】

転写時に気泡が入りにくい点、版作製時における材料ロスが少ない点、転写材料作製時における材料ロスが少ない点等から、版としては凸版が好ましい。



**【0080】**

第1の基板上に所定の有機層パターンを正確に形成できるように、凸版又は凹版を使用する場合、版はその背面（支持面と反対側の面）に向かってテーパ状になっているのが好ましい。

**【0081】**

版を作製するための基材は、化学的及び熱的に安定であれば、特に限定されない。版を作製するための基材の具体例としては、上記支持体を構成するための材料群と同じものを挙げることができる。版は上記材料群の中から選択された単一の材料から構成されてもよいが、上記材料群の中から複数選択された積層体であってもよい。中でも版は、加工のしやすさやコストの点からガラス板、アルミ箔、銅箔、ステンレス箔又はこれらのいずれかを含む積層体から構成されるのが好ましい。版の厚さに特に限定はなく、製造設備に組み込まれる仕様に合わせて適宜選択することができる。但し繰り返しの使用に耐えられるように、差し支えない範囲で厚いほど好ましい。版の厚さは、材質にもよるが一般的には0.5 mm～5 mmである。版の構造及び大きさについては、特に制限はなく、製造設備の仕様、目的等に応じて適宜選択することができる。

**【0082】**

支持体又は版に塗布性や剥離性を付与することを目的として表面平滑層を設けたり、塗布性を悪化させない範囲で撥水表面処理を施してもよい。

**【0083】****(4) 支持体又は版への有機層の形成**

支持体又は版上に有機層を形成するに際し、有機層が高分子化合物を含む場合は、湿式製膜法を用いるのが好ましい。有機層を湿式製膜法により形成するには、有機層用材料を有機溶剤に所望の濃度となるように溶解し、得られた溶液を支持体上に塗布するのが一般的である。塗布法としては、有機層の乾燥膜厚が200 nm以下となり、かつ均一な膜厚分布が得られれば特に制限はなく、例えばスピンコート法、グラビアコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、エクストルージョンコート法、インクジェット塗布法等が挙げられる。中でもロールツーロールによる生産性の高いエクストル

ージェンコート法が好ましい。有機層が低分子化合物からなる場合、高分子化合物を用いる場合の塗布法に加え、蒸着法も用いることができる。

#### 【0084】

##### (5) 有機層

有機層は有機電界発光素子を構成する層であり、それぞれの特質から発光性有機層、電子輸送性有機層、ホール輸送性有機層、電子注入層、ホール注入層等が挙げられる。また発色性を向上するための種々の層を挙げることができる。各層に用いる化合物の具体例については、例えば「月刊ディスプレイ」1998年10月号別冊の「有機ELディスプレイ」（テクノタイムズ社）等に記載されている。

#### 【0085】

有機層自体又はその中の高分子成分のガラス転移温度は40℃以上～転写温度+40℃以下が好ましく、50℃以上～転写温度+20℃以下がより好ましく、60℃以上～転写温度以下が特に好ましい。また転写材料に設ける有機層自体及びその中の高分子成分の流動開始温度は40℃以上～転写温度+40℃以下が好ましく、50℃以上～転写温度+20℃以下がより好ましく、60℃以上～転写温度以下が特に好ましい。ガラス転移温度は、示差走査熱量測定装置（DSC）により測定することができる。流動開始温度は、例えば島津製作所（株）製のフローテスターCFT-500を用いて測定することができる。

#### 【0086】

##### (a) 発光性有機層

発光性有機層は少なくとも一種の発光性化合物を含有する。発光性化合物は特に限定的ではなく、蛍光発光性化合物であっても燐光発光性化合物であってもよい。また蛍光発光性化合物及び燐光発光性化合物を同時に用いてもよい。本発明においては、発光輝度及び発光効率の点から燐光発光性化合物を用いるのが好ましい。

#### 【0087】

蛍光発光性化合物としては、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタル

イミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、金属錯体（8-キノリノール誘導体の金属錯体、希土類錯体等）、高分子発光性化合物（ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等）等が使用できる。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0088】

燐光発光性化合物は、好ましくは三重項励起子から発光することができる化合物であり、オルトメタル化錯体及びポルフィリン錯体が好ましい。ポルフィリン錯体の中ではポルフィリン白金錯体が好ましい。燐光発光性化合物は単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

#### 【0089】

本発明でいうオルトメタル化錯体とは、山本明夫著「有機金属化学 基礎と応用」、150頁及び232頁、裳華房社（1982年）、H. Yersin著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」、71～77頁及び135～146頁、Springer-Verlag社（1987年）等に記載されている化合物群の総称である。オルトメタル化錯体を形成する配位子は特に限定されないが、2-フェニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体又は2-フェニルキノリン誘導体であるのが好ましい。これら誘導体は置換基を有してもよい。またこれらのオルトメタル化錯体形成に必須の配位子以外に他の配位子を有していてもよい。オルトメタル化錯体を形成する中心金属としては、遷移金属であればいずれも使用可能であり、本発明ではロジウム、白金、金、イリジウム、ルテニウム、パラジウム等が好ましい。このようなオルトメタル化錯体を含む有機化合物層は、発光輝度及び発光効率に優れている。オルトメタル化錯体については、特開平2002-319491号の段落番号0201～0231に具体例が記載されている。

#### 【0090】

本発明で用いるオルトメタル化錯体は、Inorg. Chem., 30, 1685, 1991、Inorg. Chem., 27, 3464, 1988、Inorg. Chem., 33, 545, 1994、Inorg. Chim. Acta, 181, 245, 1991、J. Organomet. Chem., 335, 293, 1987、J. Am. Chem. Soc., 107, 1431, 1985等に記載の公知の方法により合成することができる。

#### 【0091】

発光性有機層中の発光性化合物の含有量は特に制限されないが、例えば0.1～70質量%であるのが好ましく、1～20質量%であるのがより好ましい。発光性化合物の含有量が0.1質量%未満であるか又は70質量%を超えると、その効果が十分に発揮されないことがある。

#### 【0092】

発光性有機層は必要に応じてホスト化合物、ホール輸送材料、電子輸送材料、電氣的に不活性なポリマーバインダー等を含むしてもよい。なおこれらの材料の機能は1つの化合物により同時に達成できることがある。例えば、カルバゾール誘導体はホスト化合物として機能するのみならず、ホール輸送材料としても機能する。

#### 【0093】

ホスト化合物とは、その励起状態から発光性化合物へエネルギー移動が起こり、その結果その発光性化合物を発光させる化合物である。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン化合物、ポルフィリン化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール等を配位子とする

金属錯体、ポリシラン化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等が挙げられる。ホスト化合物は1種単独で使用しても2種以上を併用してもよい。ホスト化合物の発光性有機層における含有率としては0～99.9質量%であるのが好ましく、0～99.0質量%であるのがより好ましい。

#### 【0094】

ホール輸送材料は、陽極からホールを注入する機能、ホールを輸送する機能、及び陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば特に限定されず、低分子材料であっても高分子材料であってもよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン化合物、ポリフィリン化合物、ポリシラン化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等が挙げられる。これらは単独で使用しても2種以上を混合して使用してもよい。ホール輸送材料の発光性有機層における含有率としては0～99.9質量%であるのが好ましく、0～80.0質量%であるのがより好ましい。

#### 【0095】

電子輸送材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、及び陽極から注入されたホールを障壁する機能のいずれかを有しているものであれば特に限定されない。その具体例としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピ

ラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体等の金属錯体、メタロフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール等を配位子とする金属錯体、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等が挙げられる。これらは単独で使用しても2種以上を混合して使用してもよい。電子輸送材料の発光性有機層における含有率としては0～99.9質量%であるのが好ましく、0～80.0質量%であるのがより好ましい。

#### 【0096】

ポリマーバインダーとしては、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール等が使用可能である。これらは1種単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。ポリマーバインダーを含有する発光性有機層は、湿式製膜法により容易に大面積に塗布形成することができる。

#### 【0097】

発光性有機層の厚さは10～200 nmとするのが好ましく、20～80 nmとするのがより好ましい。厚さが200 nmを超えると駆動電圧が上昇することがある。一方10 nm未満であると有機電界発光素子が短絡することがある。

#### 【0098】

##### (b) ホール輸送性有機層

有機電界発光素子は、必要に応じて上記(a)で述べたホール輸送材料からなるホール輸送性有機層を有してよい。ホール輸送性有機層は上記(a)で述べたポリマーバインダーを含有してもよい。ホール輸送性有機層の厚さは10～200 nmとするのが好ましく、20～80 nmとするのがより好ましい。厚さが200 nmを超えると駆動電圧が上昇することがあり、10 nm未満であると有機電界発光素子が短絡す

ることがある。

#### 【0099】

##### (c) 電子輸送性有機層

有機電界発光素子は、必要に応じて上記(a)で述べた電子輸送材料からなる電子輸送性有機層を有してもよい。電子輸送性有機層は上記(a)で述べたポリマーバインダーを含有してもよい。電子輸送性有機層の厚さは10~200 nmとするのが好ましく、20~80 nmとするのがより好ましい。厚さが200 nmを超えると駆動電圧が上昇することがあり、10 nm未満であると有機電界発光素子が短絡することがある。

#### 【0100】

##### (d) 塗布液用溶剤

以上の有機層を湿式製膜法により塗布形成する場合、有機層の材料を溶解し、塗布液を調整するために用いる溶剤には、特に制限はなく、上記正孔輸送材、上記オルトメタル化錯体、上記ホスト材、上記ポリマーバインダー等の種類に応じて適宜選択することができる。溶剤としては、例えばクロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、n-プロピルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ-ブチロラクトン、炭酸ジエチル等のエステル系溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤；ジメチルスルホキシド；水等が挙げられる。塗布液において、溶剤に対する固形分量には特に制限はなく、塗布液の粘度も湿式製膜方法に応じて任意に選択することができる。

#### 【0101】

なお複数の有機層を形成する際に、本発明の転写法以外に蒸着法やスパッタ法等の乾式製膜法；ディッピング法、スピンコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、グラビアコート法等の湿式製膜法；印刷法等を併用することも出来る。

## 【0102】

## [4] 有機電界発光素子

## (1) 構成

有機電界発光素子の全体構成は、第一の基板上に透明導電層／発光性有機層／背面電極、透明導電層／発光性有機層／電子輸送性有機層／背面電極、透明導電層／ホール輸送性有機層／発光性有機層／電子輸送性有機層／背面電極、透明導電層／ホール輸送性有機層／発光性有機層／背面電極、透明導電層／発光性有機層／電子輸送性有機層／電子注入層／背面電極、透明導電層／ホール注入層／ホール輸送性有機層／発光性有機層／電子輸送性有機層／電子注入層／背面電極等をこの順に積層した構成であるか、又はこれらを逆に積層した構成等であってもよい。有機層の上に更にもう第二の基板を設けて基板間に有機層を挟みこむ構造にしてもよい。発光性有機層は蛍光発光性化合物及び／又は燐光発光性化合物を含有し、通常透明導電層から発光が取り出される。各層に用いる化合物の具体例については、例えば「月刊ディスプレイ」1998年10月号別冊の「有機ELディスプレイ」（テクノタイムズ社）等に記載されている。

## 【0103】

## (2) 電極

一対の電極は、一方を透明導電層とし、他方を背面電極とするのが好ましい。陽極又は陰極のどちらを透明導電層とするかは有機薄膜素子を構成する組成によって決まる。

## (a) 陽極

陽極としては、通常、有機電界発光層に正孔を供給する機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等について特に制限はなく、発光素子の用途及び目的に応じて、公知の電極の中から適宜選択することができる。

## 【0104】

陽極の材料としては、例えば金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物等を用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料を用いる。具体例としては、アンチモンをドーピングした酸化スズ（ATO）、フッ素をドーピングした酸化スズ（FTO）、半導性金属酸化物（酸化スズ、酸化亜鉛、酸化イン



ジウム、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化亜鉛インジウム (IZO) 等)、金属 (金、銀、クロム、ニッケル等)、これら金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、無機導電性物質 (ヨウ化銅、硫化銅等)、有機導電性材料 (ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等) 及びこれと ITO との積層物等が挙げられる。

#### 【0105】

陽極は印刷法、コーティング法等の湿式方法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方法、CVD法、プラズマCVD法等の化学的方法等によって基板支持体 (第一の基板又は第二の基板) 上に形成することができる。形成方法は透明導電層材料との適性を考慮して適宜選択すればよい。例えば、陽極の材料として ITO を用いる場合には、直流又は高周波スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等を用いればよい。また陽極の材料として有機導電性材料を用いる場合には、湿式製膜法を用いてよい。

#### 【0106】

なお陽極層のパターニングは、フォトリソグラフィ等による化学的エッチング、レーザ等を用いた物理的エッチング等により行うことができる。またマスクを用いた真空蒸着法やスパッタリング法、リフトオフ法、印刷法等によりパターニングしてもよい。

#### 【0107】

陽極層の厚さはその材料に応じて適宜選択すればよいが、通常 10 nm~50  $\mu$ m であり、好ましくは 50 nm~20  $\mu$ m である。陽極の抵抗値としては、 $10^6 \Omega/\square$  以下が好ましく、 $10^5 \Omega/\square$  以下がより好ましい。 $10^5 \Omega/\square$  以下の場合、バスライン電極を設置することにより性能の優れた大面積発光素子を得ることができる。

#### 【0108】

陽極は無色透明であっても、有色透明であっても、不透明であっても良いが、陽極を透明陽極とし、透明陽極側から発光を取り出す場合にその透過率としては 60% 以上とするのが好ましく、70% 以上とするのがより好ましい。透過率は、分光高度計を用いた公知の方法に従って測定できる。透明陽極としては「透明導電膜の新展開」(沢田豊監修、シーエムシー刊、1999年)等に詳細に記載されてい

る電極も本発明に適用できる。特に耐熱性の低いプラスチック基板支持体を用いる場合は、透明陽極を形成する透明導電層材料としてITO又はIZOを使用し、150℃以下の低温で製膜するのが好ましい。

#### 【0109】

##### (b) 陰極

陰極としては、通常、有機電界発光層に電子を注入する機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途及び目的に応じて、公知の電極の中から適宜選択することができる。

#### 【0110】

陰極を形成する材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物等を用いることができ、好ましくは仕事関数が4.5 eV以下の材料を用いる。具体例としては、アルカリ金属 (Li、Na、K、Cs等)、アルカリ土類金属 (Mg、Ca等)、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金、リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-銀合金、インジウム、希土類金属 (イッテルビウム等) 等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させるためには2種以上を併用するのが好ましい。これら材料の中で、電子注入性の観点からはアルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、保存安定性の観点からはアルミニウムを主体とする材料が好ましい。ここでアルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独のみならず、アルミニウムと0.01~10質量%のアルカリ金属又はアルカリ土類金属との合金又は混合物 (リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金等) を指す。

#### 【0111】

陰極を透明陰極とし、陰極側から光を取り出す場合、光に対して実質上透明で有ればよい。具体的には、その透過率としては60%以上とするのが好ましく、70%以上とするのがより好ましい。電子注入性と透明性を両立するためには、上記金属からなる薄膜層と透明導電層との2層構造をとることもできる。なお金属薄膜層の材料については、特開平2-15595号、特開平5-121172号に詳述されている。金属薄膜層の厚みは1 nm以上50 nm以下であるのが好ましい。金属薄膜層の厚みが1 nm以下であると、均一に薄膜層を製膜することが困難になる。一方50 nm

よりも厚いと透明性が悪くなる。

#### 【0112】

2層構造をとる場合の透明導電層に用いられる材料としては、導電性、半導性があり、かつ透明である材料であるならば特に限定されることはない。上記(a)で陽極の例として挙げた材料が好適に用いることができ、中でも例えばアンチモンやフッ素等をドーピングした酸化錫(ATO、FTO)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫(ITO)、酸化亜鉛インジウム(IZO)等を挙げることができる。透明陰極の厚みは30 nm以上500 nm以下であるのが好ましい。透明陰極の厚みが30 nmよりも薄いと導電性及び半導性が劣り、500 nmよりも厚いと生産性が悪い。

#### 【0113】

陰極の形成法に特に制限はなく、公知の方法に従って行うことができるが、本発明においては真空機器内で行うのが好ましい。陰極は印刷法、コーティング法等の湿式方法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方法、CVD法、プラズマCVD法等の化学的方法等によって形成することができる。形成方法は陰極材料との適性を考慮して適宜選択すればよい。例えば陰極の材料として2種以上の金属等を用いる場合、その材料を同時又は順次にスパッタして形成できる。有機伝導性材料を用いる場合は、湿式製膜法を用いても良い。また陰極のパターニングは透明導電層と同様に行なうことができる。

#### 【0114】

陰極と有機電界発光層との間にアルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物等による誘電体層を0.1～5 nmの厚みで挿入してもよい。誘電体層は、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により形成することができる。

#### 【0115】

##### (3) 有機電界発光層(エレクトロルミネッセンス層)

有機電界発光層を構成する有機層及びその形成方法については、上記[3](5)で述べた通りなので説明を省略する。但し本発明の有機電界発光素子の製造にあたっては、一般的に有機電界発光層を微細パターン状に形成するので、パターンニ

グ方法について説明する。

#### 【0116】

微細パターン状有機層の形成には、微細パターン状の開口部を有するマスク（微細マスク）を使用する。マスクの材質は限定的でないが、金属、ガラス、セラミック、耐熱性樹脂等の耐久性があつて安価なものが好ましい。またこれらの材料を組み合わせ使用することもできる。また機械的強度及び有機層の転写精度の観点から、マスクの厚さは2～100 $\mu\text{m}$ であるのが好ましく、5～60 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

#### 【0117】

転写材料の有機層が正確にマスクの開口部の形状通りに下地の透明導電層又は他の有機層に接着するように、マスク開口部は第一の基板側より転写材料側の方が大きくなるようにテーパしているのが好ましい。

#### 【0118】

押圧部材により型付けした転写材料の凸部を転写する方式によりパターンニングすることもできる。この場合、(a) 支持体上に有機層を少なくとも一層形成することにより、単数又は複数の転写材料を形成する転写材料形成工程と、(b) 上記単数又は複数の転写材料のうち少なくとも一種の転写材料表面を、表面に所定パターンの凹凸が形成された押圧部材で押圧することにより、転写材料表面に上記押圧部材の凹凸に対応する凹凸パターンを形成するパターン形成工程と、(c) 上記凹凸パターンが形成された単数又は複数の転写材料の表面を第一の基板の被成膜面と重ね合せ、転写材料の凸部を被成膜面に転写する操作を少なくとも一回行うことにより、被成膜面上に有機薄膜パターンを形成する転写工程とを有する有機電界発光素子の製造方法を好適に利用できる。

#### 【0119】

#### (4) その他の層

有機電界発光素子を構成する層として、発光性能の劣化を防止するために保護層や封止層を設けるのが好ましい。さらに転写材料においては発光性能に影響しなければ、転写性を向上するために支持体又は版と有機層の間に剥離層を設けたり、有機層と被成膜面の間に接着層を設けてもよい。

## 【0120】

## (a) 保護層

有機薄膜素子は、特開平7-85974号、同7-192866号、同8-22891号、同10-27568号、同10-106746号等に記載の保護層を有していてもよい。保護層は有機薄膜素子の最上面に形成する。ここで最上面とは、例えば第一の基板、透明導電層、有機化合物層及び背面電極をこの順に積層する場合には背面電極の外側表面を指し、また例えば第一の基板、背面電極、有機化合物層及び透明導電層をこの順に積層する場合には透明導電層の外側表面を指す。保護層の形状、大きさ、厚さ等は特に限定的でない。保護層をなす材料は、水分や酸素等の有機薄膜素子を劣化させ得るものが素子内に侵入又は透過するのを抑制する機能を有しているものであれば特に限定されず、例えば一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、一酸化ゲルマニウム、二酸化ゲルマニウム等が使用できる。

## 【0121】

保護層の形成方法には特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子センエピタキシ法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザCVD法、熱CVD法、コーティング法等が適用できる。

## 【0122】

## (b) 封止層

有機電界発光素子には水分や酸素の侵入を防止するための封止層を設けるのが好ましい。封止層を形成する材料としては、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとの共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン又はジクロロジフルオロエチレンと他のコモノマーとの共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質、金属(In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等)、金属酸化物(MgO、SiO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等)、金属フッ化物(MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>等)、液状フッ素化炭素(

パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等)、液状フッ素化炭素に水分や酸素の吸着剤を分散させたもの等が使用可能である。

#### 【0123】

外部からの水分や酸素を遮断する目的で、有機化合物層を封止板、封止容器等の封止部材により封止するのが好ましい。封止部材を背面電極側のみに重ねても、発光積層体全体を封止部材で覆ってもよい。有機化合物層を封止でき外部の空気を遮断することができれば、封止部材の形状、大きさ、厚さ等は特に限定されない。封止部材に用いる材料としては、ガラス、ステンレススチール、金属(アルミニウム等)、プラスチック(ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリエステル、ポリカーボネート等)、セラミック等が使用できる。

#### 【0124】

封止部材を発光積層体に設置する際には、適宜封止剤(接着剤)を用いてもよい。発光積層体全体を封止部材で覆う場合は、封止剤を用いずに封止部材同士を熱融着してもよい。封止剤としては紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、二液型硬化樹脂等が使用可能である。

#### 【0125】

さらに封止容器と有機電界発光素子の間の空間に水分吸収剤又は不活性液体を挿入してもよい。水分吸収剤は特に限定されず、具体例としては酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化リン、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、モレキュラーシーブ、ゼオライト、酸化マグネシウム等が挙げられる。不活性液体としてはパラフィン類、流動パラフィン類、フッ素系溶剤(パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等)、塩素系溶剤、シリコンオイル類等が使用できる。

#### 【0126】

本発明の発光素子は、陽極と陰極との間に直流(必要に応じて交流成分を含んでもよい)電圧(通常2~40V)、又は直流電流を印加することにより、発光させることができる。本発明の発光素子の駆動については、特開平2-148687号、同

6-301355号、同5-29080号、同7-134558号、同8-234685号、同8-241047号、米国特許5828429号、同6023308号、日本特許第2784615号等に記載の方法を利用することができる。

# 【 0 1 2 7 】

## 【実施例】

本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

# 【 0 1 2 8 】

## 実施例 1 ～ 8

### (A) 転写材料の作製

ポリエーテルスルホン（住友ベークライト（株）製、厚み：188 $\mu$ m）製の支持体（3枚）の片面上に、表1に示す組成の発光性有機層用塗布液をスピンコートにより塗布し、室温で乾燥させることにより、厚みがそれぞれ15 nm、40 nm及び80 nmの発光性有機層を支持体上に形成し、転写材料101、102及び103を作製した。

# 【 0 1 2 9 】

表1

組成	質量比
ポリビニルカルバゾール（Mw=63000、アルドリッチ社製）	40
ポリビニルブチラール（Mw=140000、積水化学工業（株）製、エスレックBX-5）	25
トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム錯体（オルトメタル化錯体）	1
ジクロロエタン	4500

# 【 0 1 3 0 】

### (B) 第一の基板への陰極及び有機層の形成

表1に示す材料及び手順に従い、第一の基板を作製した。得られた第一の基板No. 201～205について、熱線膨張係数及び表面粗さの最大高さRmaxを測定した。結果を表2に示す。

# 【 0 1 3 1 】

表 2

No.	第一の基板 (《 》内は層構成を略称により示す)	熱線膨 張係数 <sup>(1)</sup> (ppm/°C)	Rmax <sup>(2)</sup> (nm)
201	厚み30 $\mu$ mのアルミ箔の両面に、ポリイミドシート(厚み: 50 $\mu$ m、商品名: ユーピレックス50s、宇部興産(株)製)を接着剤を介してラミネートし、得られたポリイミド付きアルミ箔の片面に紫外線硬化樹脂液[アロニックスM-450(東亜合成(株)製)に10質量%のイルガキュア651(チバスペシャリティケミカルズ(株)製)を添加した液]をバーコーターで乾燥膜厚が3 $\mu$ mとなるように塗布し、100 Wの高圧水銀灯により5 cmの高さから5分間照射することにより製膜した。 《UV/PI/Al/PI》	10	2
202	厚み30 $\mu$ mのアルミ箔の両面に、ポリイミドシート(厚み: 50 $\mu$ m、商品名: ユーピレックス50s、宇部興産(株)製)を接着剤を介してラミネートし、得られたポリイミド付きアルミ箔の片面に熱硬化樹脂液(EPX-49-10、旭電化工業(株)製)をバーコーターにより乾燥膜厚が1 $\mu$ mとなるように塗布し、120°C/30分間加熱することにより製膜した。 《TH/PI/Al/PI》	10	3
203	厚み30 $\mu$ mのアルミ箔の両面に、ポリイミドシート(厚み: 50 $\mu$ m、商品名: ユーピレックス50s、宇部興産(株)製)を接着剤を介してラミネートし、得られたポリイミド付きアルミ箔の片面にスパッタ法により窒化珪素膜(厚み: 50 nm)を製膜した。 《Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /PI/Al/PI》	3	7
204	厚み0.7 mmの白板ガラス	4	0.5
205	厚み0.7 mmの石英ガラス	0.8	0.5

注: (1) TMA法により測定した(昇温速度: 10°C/min)。

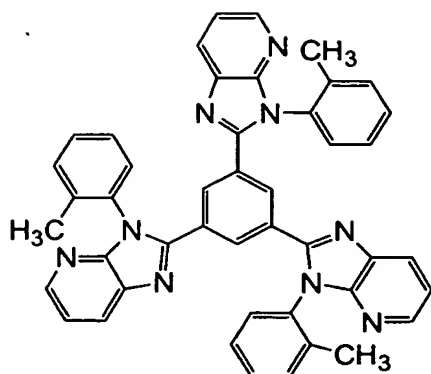
(2) JIS B0601-1982

### 【0132】

No. 201~205の各第一の基板上に蒸着法により250 nmの膜厚でアルミニウム層を製膜した(陰極)。次いで陰極にアルミニウムのリード線を結線し、更にアルミニウム層の上に、下記式(1):



## 【化1】



... (1)

により示される構造を有する電子輸送性有機材料に対しLiFが10質量%となるように各々の化合物の蒸着速度を調整し、36nmの膜厚で混合層を積層し、No.201～205の各第一の基板上に陰極及び電子輸送性有機層を形成した。

## 【0133】

## (C) 有機層の転写による形成

表4に示す組合せにより、第一の基板上の電子輸送性有機層と、転写材料上の発光性有機層とを重ね、0.3MPaの加圧力の1対のローラー（両方ともに温度を160℃に調整した加熱ローラー）の間を0.1 m/分の速度で通すことにより加熱処理及び加圧処理を同時に行った。ついで転写材料から支持体を引き剥がすことにより、第一の基板上の電子輸送性有機層の上面に発光性有機層を形成した。

## 【0134】

## (D) 第二の基板上への陽極及び有機層の形成

熱線膨張係数が4 ppm/℃（TMA法により測定、昇温速度：10℃/min）であり、表面平滑性Rmax（JIS B0601-1982）が0.5 nmである白板ガラス（0.5 mm×2.5 cm×2.5 cm）を、真空チャンバー内に導入し、SnO<sub>2</sub>含有率が10質量%のITOターゲット［インジウム：錫＝95：5（モル比）］を用いて、DCマグネトロンスパッタリング（第二の基板の温度：250℃、酸素圧：1×10<sup>-3</sup> Pa）により、厚さ0.2 μmのITO薄膜からなる透明電極を形成した。ITO薄膜の表面抵抗を測定したところ10 Ω/□であった。透明電極（ITO）より、アルミニウムのリード線を結線し、積層構造体を形成した。透明電極を形成した白板ガラス板を洗浄容器に入れ、イソプロピルアルコール（IPA）により洗浄した後、酸素プラズマ処理を行った。酸

素プラズマ処理を施した透明電極の表面に、ポリエチレンジオキシチオフエン・ポリスチレンスルホン酸の水性分散液（BAYER社製、商品名：Baytron P、固形分1.3質量%）をスピンコートした後、150℃で2時間真空乾燥し、厚さ100 nmのホール輸送性有機層を形成した。

#### 【0 1 3 5】

##### (E) 素子の作製

第一の基板上の発光性有機層と、第二の基板上のホール輸送性有機層とを重ね、0.3 MPaの加圧力の一對のローラー（両方ともに温度を160℃に調整した加熱ローラー）の間を0.1 m/分の速度で通すことにより有機EL素子を作製した。

#### 【0 1 3 6】

##### (F) 評価

上記(A)で作製した転写材料を用いて、上記(B)で作製した電子輸送性有機層付き第一の基板に、発光性有機層を転写した際の転写性について評価を行った。転写性は、発光性有機層が転写された被転写面を蛍光顕微鏡で観察することにより評価した（観察面積：4 mm<sup>2</sup>）。転写性の評価基準は下記の通りである。結果を表4に示す。

◎：発光性有機層の転写率が95%以上であった。

○：発光性有機層の転写率が80%以上～95%未満であった。

×：発光性有機層の転写率が80%未満であった。

#### 【0 1 3 7】

上記(E)で作製した有機EL素子の貼合せ性について評価を行った。貼合せ性は、ケースレーインストルメンツ（株）製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流電圧を有機EL素子に印加し、表面輝度が200 Cd/m<sup>2</sup>となるように発光させ、顕微鏡で1 mm<sup>2</sup>当りの欠陥の個数をカウントすることにより評価した。貼合せ性の評価基準は下記の通りである。結果を表4に示す。

○：欠陥が5個以下であった。

△：欠陥が20個以下であった。

×：欠陥が21個以上であった。

#### 【0 1 3 8】

比較例 1 及び 2

第一の基板として、表 3 に示す材料及び手順に従って作製したNo.206, 207を用いた以外は、実施例 1～8 と同様にして、転写材料を作製し、さらに実施例 1～8 と同様にして有機EL素子を作製した。転写材料により転写した際の転写性、及び有機EL素子の貼合せ性を実施例 1～8 と同様にして評価した。結果を表 4 に示す。

【0139】

参考例 1

第一の基板として、表 3 に示す材料及び手順に従って作製したNo.208を用いた以外は、実施例 1～8 と同様にして、転写材料を作製し、さらに実施例 1～8 と同様にして有機EL素子を作製した。転写材料により転写した際の転写性、及び有機EL素子の貼合せ性を実施例 1～8 と同様にして評価した。結果を表 4 に示す。

【0140】

表 3

No	第一の基板 (《》内は層構成を略称により示す)	熱線膨 張係数 <sup>(1)</sup> (ppm/°C)	Rmax <sup>(2)</sup> (nm)
206	厚み30 $\mu$ mのアルミ箔の両面に、ポリイミドシート（厚み：50 $\mu$ m、商品名：ユーピレックス50s、宇部興産（株）製）を接着剤を介してラミネートした。 《PI/Al/PI》	10	250
207	厚み30 $\mu$ mのアルミ箔の両面に、ポリエチレンテレフタレート（PET）シート（厚み50 $\mu$ m、ルミラーT-60、東レ（株）製）を接着剤を介してラミネートした。 《PET/Al/PET》	55	40
208	厚み30 $\mu$ mのアルミ箔の両面に、PETシート（厚み50 $\mu$ m、ルミラーT-60、東レ（株）製）を接着剤を介してラミネートし、得られたPETシート付きアルミ箔の片面に紫外線硬化樹脂液〔アロニックスM-450（東亜合成（株）製）に10質量%のイルガキュア651（チバスペシヤリティケミカルズ（株）製）を添加した液〕をバーコーターにより乾燥膜厚が3 $\mu$ mとなるように塗布し、100 Wの高圧水銀灯により5 cmの高さから5分間照射することにより製膜した。 《UV/PET/Al/PET》	54	3

注：(1) TMA法により測定した（昇温速度：10°C/min）。

(2) JIS B0601-1982

【0141】

表4

例No.	実施例 1	実施例 2	実施例 3
転写材料 No. 有機層の膜厚 : nm	101 15	102 40	103 80
第一の基板 No. Rmax : nm 熱線膨張係数 : ppm/°C 層構成	201 2 10 UV/PI/Al/PI	201 2 10 UV/PI/Al/PI	201 2 10 UV/PI/Al/PI
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	13/100	5/100	3/100
第二の基板 Rmax : nm 熱線膨張係数 : ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	3.3/100	13/100	0.6/100
転写性	○	○	○
貼合せ性	○	○	○

【 0 1 4 2 】

表 4 (続き)

例No.	実施例 4	実施例 5	実施例 6
転写材料 No. 有機層の膜厚: nm	102 40	101 15	102 40
第一の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	202 3 10 TH/PI/Al/PI	203 7 3 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /PI/Al/PI	203 7 3 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /PI/Al/PI
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	8/100	47/100	18/100
第二の基板 Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	1.3/100	3.3/100	1.3/100
転写性	○	△	○
貼合せ性	○	○	○

【 0 1 4 3 】

表 4 (続き)

例No.	実施例 7	実施例 8	比較例 1
転写材料 No. 有機層の膜厚: nm	102 40	102 40	102 40
第一の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	204 0.5 4 白板ガラス	205 0.5 0.8 石英ガラス	206 250 10 PI/Al/PI
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	1.3/100	1.3/100	625/100
第二の基板 Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	1.3/100	1.3/100	3.3/100
転写性	○	○	×
貼合せ性	○	○	△

【0144】

表 4 (続き)

例No.	比較例 2	参考例 1
転写材料 No. 有機層の膜厚：nm	102 40	102 40
第一の基板 No. Rmax：nm 熱線膨張係数：ppm/°C 層構成	207 40 55 PET/Al/PET	208 3 54 UV/PET/Al/PET
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	100/100	7.5/100
第二の基板 Rmax：nm 熱線膨張係数：ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	13/100	13/100
転写性	×	○
貼合せ性	×	△

## 【 0 1 4 5 】

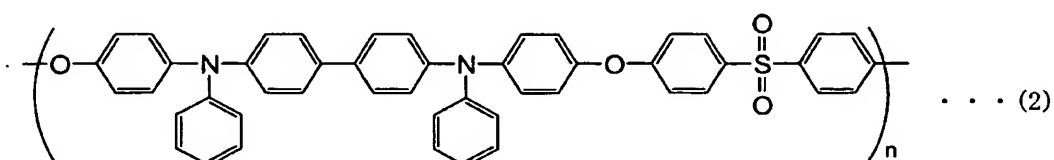
表 4 から明らかなように、実施例 1 ～ 8 は転写性及び貼合せ性に優れる。これに対して比較例 1 及び 2 では、(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚) の比が50を超えるので転写性及び貼合せ性ともに劣っていた。参考例 1 では、第一の基板の熱線膨張係数が20 ppm/°Cを超えているので、貼合せ性に劣っていた。

## 【 0 1 4 6 】

## 実施例 9 ～ 16

第二の基板の陽極上へのホール輸送性有機層の形成を、以下のように変更した以外は、実施例 1 ～ 8 と同様に有機EL素子を作製した。ホール輸送性有機層用塗布液としては、下記式(2)：

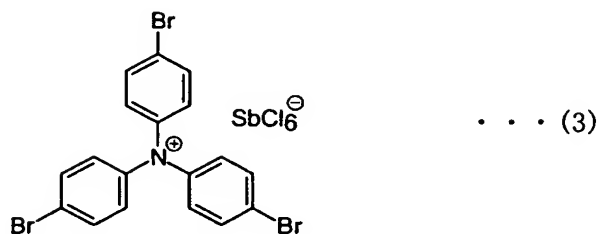
## 【化 2】





により表される高分子化合物 (PTPDES)、下記式(3)：

【化3】



により表される添加剤 (TBPA)、及びジクロロエタンを、PTPDES/TBPA/ジクロロエタン=40/10/3500の質量比で含むものを用いた。ホール輸送性有機層は、上記ホール輸送性有機層用塗布液をエクストルージョン型塗布機により陽極上に塗布し、室温で乾燥させることにより形成した (厚さ: 40 nm)。

【0147】

転写材料により転写した際の転写性、及び有機EL素子の貼合せ性を実施例1～8と同様にして評価した。結果を表5に示す。

【0148】

#### 比較例3及び4

第二の基板の陽極上へのホール輸送性有機層の形成を、実施例9～16と同様にして行った以外は、比較例1及び2と同様にして有機EL素子を作製した。転写材料により転写した際の転写性、及び有機EL素子の貼合せ性を実施例1～8と同様にして評価した。結果を表5に示す。

【0149】

#### 参考例2

第二の基板の陽極上へのホール輸送性有機層の形成を、実施例9～16と同様にして行った以外は、参考例1と同様にして有機EL素子を作製した。転写材料により転写した際の転写性、及び有機EL素子の貼合せ性を実施例1～8と同様にして評価した。結果を表5に示す。

【0150】

#### 表5

例No.	実施例 9	実施例10	実施例11
転写材料 No. 有機層の膜厚：nm	101 15	102 40	103 80
第一の基板 No. Rmax：nm 熱線膨張係数：ppm/°C 層構成	201 2 10 UV/PI/Al/PI	201 2 10 UV/PI/Al/PI	201 2 10 UV/PI/Al/PI
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	13/100	5/100	3/100
第二の基板 Rmax：nm 熱線膨張係数：ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	3.3/100	13/100	0.6/100
転写性	○	○	○
貼合せ性	○	○	○

【0151】

表5 (続き)

例No.	実施例12	実施例13	実施例14
転写材料 No. 有機層の膜厚: nm	102 40	101 15	102 40
第一の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	202 3 10 TH/PI/Al/PI	203 7 3 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /PI/Al/PI	203 7 3 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /PI/Al/PI
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	8/100	47/100	18/100
第二の基板 Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	1.3/100	3.3/100	1.3/100
転写性	○	△	○
貼合せ性	○	○	○

【0152】

表5 (続き)

例No.	実施例15	実施例16	比較例 3
転写材料 No. 有機層の膜厚: nm	102 40	102 40	102 40
第一の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	204 0.5 4 白板ガラス	205 0.5 0.8 石英ガラス	206 250 10 PI/Al/PI
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	1.3/100	1.3/100	625/100
第二の基板 Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	1.3/100	1.3/100	3.3/100
転写性	○	○	×
貼合せ性	○	○	△

【0153】

表5 (続き)

例No.	比較例 4	参考例 2
転写材料 No. 有機層の膜厚: nm	102 40	102 40
第一の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	207 40 55 PET/Al/PET	208 3 54 UV/PET/Al/PET
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	100/100	7.5/100
第二の基板 Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	13/100	13/100
転写性	×	○
貼合せ性	×	△

## 【0154】

表5から明らかなように、実施例9～16は転写性及び貼合せ性に優れる。これに対して比較例3及び4では、(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚) の比が50を超えるので転写性及び貼合せ性ともに劣っていた。参考例2では、第一の基板の熱線膨張係数が20 ppm/°Cを超えているので、貼合せ性に劣っていた。

## 【0155】

## 実施例17～25

第一の基板として実施例1～8と同じNo.201～208を用い、第二の基板として表6に示す層構成のもの [2.5 cm (縦) × 2.5 cm (横)] を用い、かつ転写材料として実施例2と同じNo.102 (発光層膜厚40nm) を用い、第一の基板と第二の基板の組合せを表8に示すものとした以外は、実施例1～8と同様に有機EL素子を作製した。転写材料により転写した際の転写性、及び有機EL素子の貼合せ性を実施例1～8と同様にして評価した。結果を表8に示す。

## 【0156】

表 6

No	第二の基板 (《 》内は第二の基板の構成を示す)	熱線膨 張係数 <sup>(1)</sup> (ppm/°C)	Rmax <sup>(2)</sup> (nm)
301	膜厚50 $\mu$ mの硬質ポリ塩化ビニルシートの片面に、紫外線硬化樹脂液 [アロニックスM-450 (東亜合成 (株) 製) に10質量%のイルガキュア651 (チバスペシヤリティケミカルズ (株) 製) を添加した液] をバーコーターにより乾燥膜厚が3 $\mu$ mとなるように塗布し、100 Wの高圧水銀灯により5 cmの高さから5分間照射することにより製膜した。 《UV/PVC》	12	2
302	膜厚50 $\mu$ mの硬質ポリ塩化ビニルシートの片面に、熱硬化樹脂液 (EPX-49-10、旭電化工業 (株) 製) をバーコーターにより乾燥膜厚が1 $\mu$ mとなるように塗布し、120°C/30分間加熱することにより製膜した。 《TH/PVC》	15	3
303	膜厚50 $\mu$ mの硬質ポリ塩化ビニルシートの片面に、スパッタ法により窒化珪素膜 (厚み: 50 nm) を製膜した。 《Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /PVC》	10	7
304	厚み0.7mmの白板ガラス	4	0.5
305	厚み0.7mmの石英ガラス	0.8	0.5
306	膜厚50 $\mu$ mの硬質ポリ塩化ビニルシート 《PVC》	12	205
307	膜厚50 $\mu$ mの PETシート(ルミラーT-60、東レ (株) 製)	65	40
308	膜厚50 $\mu$ mの PETシート(ルミラーT-60、東レ (株) 製)に紫外線硬化樹脂液 [アロニックスM-450 (東亜合成 (株) 製) に10質量%のイルガキュア651 (チバスペシヤリティケミカルズ (株) 製) を添加した液] をバーコーターにより乾燥膜厚が3 $\mu$ mになるように塗布し、100 Wの高圧水銀灯により5 cmの高さから5分間照射することにより製膜した。 《UV/PET》	64	3

注: (1) TMA法により測定した (昇温速度: 10°C/min)。

(2) JIS B0601-1982

## 【0157】

比較例 5 及び 6

第一の基板として実施例 1 と同じ No. 201、及び比較例 1 及び 2 と同じ No. 206, 207 を用い、第二の基板として表 7 に示す層構成のものをを用い、第一の基板と第二の基板の組合せを表 8 に示すものとした以外は、実施例 17~25 と同様に有機 EL 素子を作製した。転写材料により転写した際の転写性、及び有機 EL 素子の貼合せ性を実施例 1~8 と同様にして評価した。結果を表 8 に示す。

## 【0158】

参考例 3~6

第一の基板として実施例 1 と同じ No. 201、並びに参考例 1 及び 2 と同じ No. 208 を用い、第二の基板として表 7 に示す層構成のものをを用い、第一の基板と第二の基板の組合せを表 8 に示すものとした以外は、実施例 17~25 と同様に有機 EL 素子を作製した。転写材料により転写した際の転写性、及び有機 EL 素子の貼合せ性を実施例 1~8 と同様にして評価した。結果を表 8 に示す。

## 【0159】

表 7

No	第二の基板 (《》内は第二の基板の構成を示す)	熱線膨 張係数 <sup>(1)</sup> (ppm/°C)	Rmax <sup>(2)</sup> (nm)
306	膜厚 50 $\mu$ m の硬質ポリ塩化ビニルシート 《PVC》	12	205
307	膜厚 50 $\mu$ m の PET シート(ルミラー T-60、東レ (株) 製)	65	40
308	膜厚 50 $\mu$ m の PET シート(ルミラー T-60、東レ (株) 製)に紫外線硬化樹脂液 [アロニックス M-450 (東亜 合成 (株) 製) に 10 質量% のイルガキュア 651 (チバ スペシャリティケミカルズ (株) 製) を添加した液] をバーコーターにより乾燥膜厚が 3 $\mu$ m になるよう に塗布し、100 W の高圧水銀灯により 5 cm の高さか ら 5 分間照射することにより製膜した。 《UV/PET》	64	3

注: (1) TMA 法により測定した (昇温速度: 10°C/min)。

(2) JIS B0601-1982

【0160】

表 8

例No.	実施例17	実施例18	実施例19
転写材料 No.	102	102	102
有機層の膜厚：nm	40	40	40
第一の基板 No.	201	201	201
Rmax：nm	2	2	2
熱線膨張係数：ppm/°C	10	10	10
層構成	UV/PI/Al/PI	UV/PI/Al/PI	UV/PI/Al/PI
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	5/100	5/100	5/100
第二の基板 No.	301	302	303
Rmax：nm	2	3	7
熱線膨張係数：ppm/°C	12	15	10
層構成	UV/PVC	TH/PVC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /PVC
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	5/100	7.5/100	18/100
転写性	○	○	○
貼合せ性	○	○	○

【0161】

表 8 (続き)



例No.	実施例20	実施例21	実施例22
転写材料 No. 有機層の膜厚：nm	102 40	102 40	102 40
第一の基板 No. Rmax：nm 熱線膨張係数：ppm/°C 層構成	201 2 10 UV/PI/Al/PI	201 2 10 UV/PI/Al/PI	202 3 10 TH/PI/Al/PI
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	5/100	5/100	7.5/100
第二の基板 No. Rmax：nm 熱線膨張係数：ppm/°C 層構成	304 0.5 4 白板ガラス	305 0.5 0.8 石英ガラス	301 2 12 UV/PVC
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	1.3/100	1.3/100	5/100
転写性	○	○	○
貼合せ性	○	○	○

【0162】

表 8 (続き)

例No.	実施例23	実施例24	実施例25
転写材料 No. 有機層の膜厚: nm	102 40	102 40	102 40
第一の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	203 7 3 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /PI/Al/PI	204 0.5 4 白板ガラス	205 0.5 0.8 石英ガラス
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	18/100	1.3/100	1.3/100
第二の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	301 2 12 UV/PVC	304 0.5 4 白板ガラス	305 0.5 0.8 石英ガラス
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	5/100	1.3/100	1.3/100
転写性	○	○	○
貼合せ性	○	○	○

【0163】

表8 (続き)

例No.	比較例 5	比較例 6	参考例 3
転写材料 No. 有機層の膜厚：nm	102 40	102 40	102 40
第一の基板 No. Rmax：nm 熱線膨張係数：ppm/°C 層構成	206 250 10 PI/Al/PI	207 40 55 PET/Al/PET	201 2 10 UV/PI/Al/PI
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	625/100	100/100	5/100
第二の基板 No. Rmax：nm 熱線膨張係数：ppm/°C 層構成	306 205 12 PVC	307 40 65 PET	306 205 12 PVC
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	513/100	100/100	513/100
転写性	×	×	○
貼合せ性	△	全く貼合わな い	△

【0164】

表 8 (続き)

例No.	参考例 4	参考例 5	参考例 6
転写材料 No. 有機層の膜厚: nm	102 40	102 40	102 40
第一の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	201 2 10 UV/PI/Al/PI	201 2 10 UV/PI/Al/PI	208 3 54 UV/PET/Al/P ET
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	5/100	5/100	7.5/100
第二の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	307 40 65 PET	308 3 64 UV/PET	308 3 64 UV/PET
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	100/100	7.5/100	7.5/100
転写性	○	○	○
貼合せ性	×	×	全く貼合わない

## 【0165】

表 8 から明らかなように、実施例 17～25 は転写性及び貼合せ性に優れる。これに対して比較例 5 及び 6 では、(第一の基板の Rmax) / (転写有機層の膜厚) の比が 50 を超えるので転写性及び貼合せ性ともに劣っていた。参考例 3 では第二の基板の Rmax) / (転写有機層の膜厚) の比が 50 を超えており、参考例 4 では第二の基板の Rmax) / (転写有機層の膜厚) の比が 50 を超えるとともに熱線膨張係数が 20 ppm/°C を超えており、参考例 5 では第二の基板の熱線膨張係数が 20 ppm/°C を超えており、参考例 6 では、第一及び第二の基板の熱線膨張係数が 20 ppm/°C を超えているので、貼合せ性に劣っていた。

## 【0166】

## 実施例 26～30

転写材料として実施例 2 と同じ No. 102 (発光性有機層 40nm) を用い、有機層

付き第一の基板として実施例 1～8 のホール輸送性有機層付き第二の基板と同じものを用い、有機層付き第二の基板として実施例 1～8 の電子輸送性有機層付き第一の基板と同じものを用いた以外は、実施例 1～8 と同様に有機EL素子を作製した。転写材料により転写した際の転写性、及び有機EL素子の貼合せ性を実施例 1～8 と同様にして評価した。結果を表 9 に示す。

【0167】

参考例 7～9

転写材料として実施例 2 と同じNo. 102(発光性有機層40nm)を用い、有機層付き第一の基板として比較例 1 及び 2 のホール輸送性有機層付き第二の基板と同じものを用い、有機層付き第二の基板として比較例 1 及び 2 の電子輸送性有機層付き第一の基板と同じものを用いた以外は、比較例 1 及び 2 と同様に有機EL素子を作製した。転写材料により転写した際の転写性、及び有機EL素子の貼合せ性を実施例 1～8 と同様にして評価した。結果を表 9 に示す。

【0168】

表 9

例No.	実施例26	実施例27	実施例28
転写材料 No. 有機層の膜厚: nm	102 40	102 40	102 40
第一の基板 Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	1.3/100	1.3/100	1.3/100
第二の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	201 2 10 UV/PI/Al/PI	202 3 10 TH/PI/Al/PI	203 7 3 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /PI/Al/PI
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	5/100	7.5/100	18/100
転写性	○	○	○
貼合せ性	○	○	○

【0169】

表9 (続き)

例No.	実施例29	実施例30	参考例7
転写材料 No.	102	102	102
有機層の膜厚: nm	40	40	40
第一の基板 Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	1.3/100	1.3/100	1.3/100
第二の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	204 0.5 4 白板ガラス	205 0.5 0.8 石英ガラス	206 250 10 PI/Al/PI
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	1.3/100	1.3/100	625/100
転写性	○	○	○
貼合せ性	○	○	△

【0170】

表9 (続き)

例No.	参考例 8	参考例 9
転写材料 No. 有機層の膜厚: nm	102 40	102 40
第一の基板 Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	1.3/100	1.3/100
第二の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	207 40 55 PET/Al/PET	208 3 54 UV/PET/Al/PET
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	100/100	7.5/100
転写性	○	○
貼合せ性	×	×

## 【0171】

表 9 から明らかなように、実施例 26～30 は転写性及び貼合せ性に優れる。参考例 7 では第二の基板の Rmax) / (転写有機層の膜厚) の比が 50 を超えており、参考例 8 及び 9 では第二の基板の熱線膨張係数が 20 ppm/°C を超えているので、貼合せ性が劣っていた。

## 【0172】

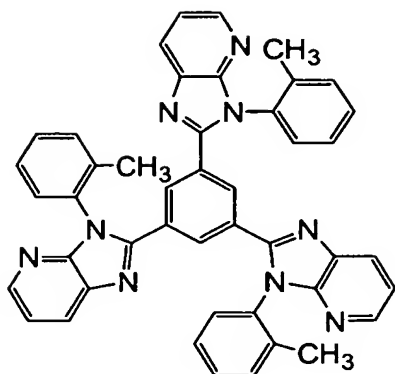
## 実施例 31～38

## (A) 転写材料

転写材料として実施例 2 と同じ No. 102 以外に、以下の No. 104 及び No. 105 を作製した。転写材料 104 は、ポリエーテルスルホン（住友ベークライト（株）製、厚み：188  $\mu$ m）製の支持体の片面上に、ポリビニルブチラール（Mw=50000、アルドリッチ社製）、下記式(4)：



## 【化4】



... (4)

により表される電子輸送性化合物、及び1-ブタノールを含む電子輸送性有機層用塗布液をエクストルージョン型塗布機を用いて塗布し、80℃で2時間真空乾燥させることにより、厚さ60 nmの電子輸送性有機層を形成したものである。上記電子輸送性有機層用塗布液の組成を表10に示す。

## 【0173】

表10

組成	質量比
ポリビニルブチラール (Mw=50000、アルドリッチ社製)	10
上記式(4)により表される電子輸送性有機材料	20
1-ブタノール	3500

## 【0174】

転写材料105は、ポリエーテルスルホン（住友ベークライト（株）製、厚み：188 $\mu$ m）製の支持体の片面上に、実施例9～16と同じホール輸送性有機層用塗布液をエクストルージョン型塗布機により塗布し、室温で乾燥させることにより、厚さ40 nmのホール輸送性有機層を形成したものである。

## 【0175】

## (B) 第一の基板上への陰極の形成

実施例1～8と同じ第一の基板上に蒸着法により250 nmの膜厚でAlを製膜した（陰極）。次に陰極にアルミニウムのリード線を結線した。

## 【0176】

## (C) 有機層の転写による形成

第一の基板上の陰極と、転写材料104上の電子輸送性有機層とを重ね、実施例 1～8と同様に1対のローラー（加圧力：0.3MPa、温度：160℃、速度：0.1 m/分）により転写した後、転写材料104から支持体を引き剥がすことにより、第一の基板上の陰極の上面に電子輸送性有機層を形成した。次に、第一の基板上の電子輸送性有機層と、転写材料102上の発光性有機層とを重ね、実施例 1～8と同様に1対のローラー（加圧力：0.3MPa、温度：160℃、速度：0.1 m/分）により転写した後、転写材料102から支持体を引き剥がすことにより、第一の基板上の電子輸送性有機層の上面に発光性有機層を形成した。最後に、第一の基板上の電子輸送性有機層と、転写材料105上のホール輸送性有機層とを重ね、実施例 1～8と同様に1対のローラー（加圧力：0.3MPa、温度：160℃、速度：0.1 m/分）により転写した後、転写材料105から支持体を引き剥がすことにより、第一の基板上の発光性有機層の上面にホール輸送性有機層を形成した。

#### 【0177】

##### (D) 第二の基板への陽極の形成

実施例 1～8と同じ白板ガラス（熱線膨張係数：4 ppm/℃、表面平滑性Rmax（JIS B0601-1982）：0.5 nm、0.5 mm×2.5 cm×2.5 cm）上に、実施例 1～8と同様にして厚さ0.2 μmのITO薄膜からなる透明電極を形成した。ITO薄膜の表面抵抗は10 Ω/□であった。透明電極（ITO）より、アルミニウムのリード線を結線し、積層構造体を形成した。透明電極を形成したガラス板を洗浄容器に入れ、イソプロピルアルコール（IPA）により洗浄した後、酸素プラズマ処理を行った。

#### 【0178】

##### (E) 素子の作製

第一の基板上のホール輸送性有機層と、第二の基板上の陽極とを重ね、0.3MPaの加圧力の1対のローラー（両方ともに温度を160℃に調整した加熱ローラー）の間を0.1 m/分の速度で通すことにより有機EL素子を作製した。

#### 【0179】

##### (F) 評価

転写材料により転写した際の転写性及び有機EL素子の貼合せ性を実施例 1～8と同様にして評価した。結果を表11に示す。

## 【0180】

比較例 7 及び 8

第一の基板として、比較例 1 及び 2 と同じNo. 206, 207を用いた以外は、実施例31～38と同様にして、有機EL素子を作製した。転写材料により転写した際の転写性、及び有機EL素子の貼合せ性を実施例 1 ～ 8 と同様にして評価した。結果を表11に示す。

## 【0181】

参考例10

第一の基板として、参考例 1 及び 2 と同じNo. 208を用いた以外は、実施例31～38と同様にして、有機EL素子を作製した。転写材料により転写した際の転写性、及び有機EL素子の貼合せ性を実施例 1 ～ 8 と同様にして評価した。結果を表11に示す。

## 【0182】

表11

例No.	実施例31	実施例32	実施例33
転写材料 No.104 有機層の膜厚: nm	60	60	60
No.102 有機層の膜厚: nm	40	40	40
No.105 有機層の膜厚: nm	40	40	40
第一の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	201 2 10 UV/PI/Al/PI	201 2 10 UV/PI/Al/PI	201 2 10 UV/PI/Al/PI
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の各膜厚) 転写材料No.104 転写材料No.102 転写材料No.105	3.3/100 5/100 5/100	3.3/100 5/100 5/100	3.3/100 5/100 5/100
第二の基板 Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の総膜厚)	0.4/100	0.4/100	0.4/100
転写性 転写材料No.104 転写材料No.102 転写材料No.105	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
貼合せ性	○	○	○

【0183】

表11 (続き)

例No.	実施例34	実施例35	実施例36
転写材料 No.104 有機層の膜厚: nm	60	60	60
No.102 有機層の膜厚: nm	40	40	40
No.105 有機層の膜厚: nm	40	40	40
第一の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	202 3 10 TH/PI/Al/PI	203 7 3 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /PI/Al/PI	203 7 3 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /PI/Al/PI
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の各膜厚) 転写材料No. 転写材料No. 転写材料No.	5/100 7.5/100 7.5/100	12/100 18/100 18/100	12/100 18/100 18/100
第二の基板 Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の総膜厚)	0.4/100	0.4/100	0.4/100
転写性 転写材料No.104 転写材料No.102 転写材料No.105	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
貼合せ性	○	○	○

【0184】

表11 (続き)

例No.	実施例37	実施例38	比較例 7
転写材料 No.104 有機層の膜厚: nm	60	60	60
No.102 有機層の膜厚: nm	40	40	40
No.105 有機層の膜厚: nm	40	40	40
第一の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	204 0.5 4 白板ガラス	205 0.5 0.8 石英ガラス	206 250 10 PI/Al/PI
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の各膜厚) 転写材料No. 転写材料No. 転写材料No.	0.8/100 1.3/100 1.3/100	0.8/100 1.3/100 1.3/100	417/100 625/100 625/100
第二の基板 Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の総膜厚)	0.4/100	0.4/100	0.4/100
転写性 転写材料No.104 転写材料No.102 転写材料No.105	○ ○ ○	○ ○ ○	× × ×
貼合せ性	○	○	△

【0185】

表11 (続き)

例No.	比較例 8	参考例10
転写材料 No.104 有機層の膜厚: nm	60	60
No.102 有機層の膜厚: nm	40	40
No.105 有機層の膜厚: nm	40	40
第一の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	207 40 55 PET/Al/PET	208 3 54 UV/PET/Al/PET
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の各膜厚) 転写材料No. 転写材料No. 転写材料No.	67/100 100/100 100/100	5/100 7.5/100 7.5/100
第二の基板 Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の総膜厚)	0.4/100	0.4/100
転写性 転写材料No.104 転写材料No.102 転写材料No.105	× × ×	○ ○ ○
貼合せ性	×	△

## 【0186】

表11から明らかなように、実施例31～38は転写性及び貼合せ性に優れる。これに対して比較例7及び8では、(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚) の比が50を超えるので転写性及び貼合せ性ともに劣っていた。参考例10では第一の基板の熱線膨張係数が20 ppm/°Cを超えているので、貼合せ性が劣っていた。

## 【0187】

実施例39～43

## (A) 転写材料102、104～105の作製

実施例31～38と同様に、転写材料としてNo. 102、104及び105を使用した。

## 【0188】

## (B) 第一の基板上への陽極の形成

第一の基板として、実施例17～22で第二の基板として用いたNo. 301～305を使用し、これらの上に、実施例1～8と同様にして厚さ $0.2\mu\text{m}$ のITO薄膜からなる透明電極を形成した。ITO薄膜の表面抵抗は $10\Omega/\square$ であった。透明電極（ITO）より、アルミニウムのリード線を結線し、積層構造体を形成した。透明電極を形成したガラス板を洗浄容器に入れ、イソプロピルアルコール（IPA）により洗浄した後、酸素プラズマ処理を行った。

## 【0189】

## (C) 有機層の転写による形成

第一の基板上の陽極と、転写材料105上のホール輸送性有機層とを重ね、実施例1～8と同様に1対のローラー（加圧力：0.3MPa、温度：160℃、速度：0.1 m/分）により転写した後、転写材料105から支持体を引き剥がすことにより、第一の基板上の陽極の上面にホール輸送性有機層を形成した。次に、第一の基板上のホール輸送性有機層と、転写材料102上の発光性有機層とを重ね、実施例1～8と同様に1対のローラー（加圧力：0.3MPa、温度：160℃、速度：0.1 m/分）により転写した後、転写材料102から支持体を引き剥がすことにより、第一の基板上のホール輸送性有機層の上面に発光性有機層を形成した。最後に、第一の基板上の発光性有機層と、転写材料104上の電子輸送性有機層とを重ね、実施例1～8と同様に1対のローラー（加圧力：0.3MPa、温度：160℃、速度：0.1 m/分）により転写した後、転写材料104から支持体を引き剥がすことにより、第一の基板上の発光性有機層の上面に電子輸送性有機層を形成した。

## 【0190】

## (D) 素子の作製

第一の基板上の電子輸送性有機層の上に、蒸着法により250nmの膜厚でAlを製膜した（陰極）。次に、陰極にアルミニウムのリード線を結線し、有機EL素子を作製した。



## 【 0 1 9 1 】

## (F) 評価

転写材料により転写した際の転写性を実施例 1 ～ 8 と同様にして評価した。結果を表12に示す。

## 【 0 1 9 2 】

## 比較例 9 及び10

第一の基板として、比較例 5 及び 6 で第二の基板として用いたNo. 306, 307を使用した以外は実施例39～43と同様にして、有機EL素子を作製した。転写材料により転写した際の転写性を実施例 1 ～ 8 と同様にして評価した。結果を表12に示す。

## 【 0 1 9 3 】

表12

例No.	実施例39	実施例40	実施例41
転写材料			
No.105 有機層の膜厚：nm	40	40	40
No.104 有機層の膜厚：nm	60	60	60
No.102 有機層の膜厚：nm	40	40	40
第一の基板			
No.	301	302	303
Rmax：nm	2	3	7
熱線膨張係数：ppm/°C	12	15	10
層構成	UV/PVC	TH/PVC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /PVC
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)			
転写材料No.105	5/100	7.5/100	18/100
転写材料No.104	3/100	5/100	12/100
転写材料No.102	5/100	7.5/100	18/100
転写性			
転写材料No.105	○	○	○
転写材料No.104	○	○	○
転写材料No.102	○	○	○

## 【 0 1 9 4 】

表12 (続き)

例No.	実施例42	実施例43	比較例 9
転写材料			
No.105 有機層の膜厚: nm	40	40	40
No.104 有機層の膜厚: nm	60	60	60
No.102 有機層の膜厚: nm	40	40	40
第一の基板			
No.	304	305	306
Rmax: nm	0.5	0.5	205
熱線膨張係数: ppm/°C	4	0.8	12
層構成	白板ガラス	石英ガラス	PVC
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)			
転写材料No.105	1.3/100	1.3/100	513/100
転写材料No.104	0.8/100	0.8/100	342/100
転写材料No.102	1.3/100	1.3/100	513/100
転写性			
転写材料No.105	○	○	×
転写材料No.104	○	○	×
転写材料No.102	○	○	×

【0195】

表12 (続き)

例No.	比較例10
転写材料 No.105 有機層の膜厚: nm	40
No.104 有機層の膜厚: nm	60
No.102 有機層の膜厚: nm	40
第一の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	307 40 65 PET
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚) 転写材料No.105 転写材料No.104 転写材料No.102	 100/100 67/100 100/100
転写性 転写材料No.105 転写材料No.104 転写材料No.102	 × × ×

## 【0196】

表12から明らかなように、実施例39～43は転写性に優れる。これに対して比較例9及び10では(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)の比が50を超えるので転写性が劣っていた。

## 【0197】

実施例44～51

支持体として5 mm (厚み) × 5 cm × 5 cmの石英ガラス板を用いた以外は実施例1～8と同様に転写材料No.106～108を作製した。転写材料No.106、107及び108の発光性有機層の厚みはそれぞれ15nm、40 nm及び80nmとした。転写材料No.106、107及び108を用いた以外は実施例1～8と同様にして有機EL素子を作製し、実施例1～8と同様に転写材料により転写した際の転写性、及び有機EL素子の貼合せ性を評価した。結果を表13に示す。

## 【0198】

比較例11及び12

支持体として転写材料No.107を用いた以外は比較例1及び2と同様に有機EL素子を作製し、実施例1～8と同様に転写材料により転写した際の転写性、及び有機EL素子の貼合せ性を評価した。結果を表13に示す。

## 【0199】

参考例11

支持体として転写材料No.107を用いた以外は参考例1と同様に有機EL素子を作製し、実施例1～8と同様に転写材料により転写した際の転写性、及び有機EL素子の貼合せ性を評価した。結果を表13に示す。

## 【0200】

表13

例No.	実施例44	実施例45	実施例46
転写材料 No. 有機層の膜厚: nm	106 15	107 40	108 80
第一の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	201 2 10 UV/PI/Al/PI	201 2 10 UV/PI/Al/PI	201 2 10 UV/PI/Al/PI
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	13/100	5/100	3/100
第二の基板 Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	3.3/100	13/100	0.6/100
転写性	○	○	○
貼合せ性	○	○	○

## 【0201】

表13 (続き)

例No.	実施例47	実施例48	実施例49
転写材料 No. 有機層の膜厚: nm	107 40	106 15	107 40
第一の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	202 3 10 TH/PI/Al/PI	203 7 3 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /PI/Al/PI	203 7 3 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /PI/Al/PI
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	8/100	47/100	18/100
第二の基板 Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	1.3/100	3.3/100	1.3/100
転写性	○	△	○
貼合せ性	○	○	○

【0202】

表13 (続き)

例No.	実施例50	実施例51	比較例11
転写材料 No. 有機層の膜厚：nm	107 40	107 40	107 40
第一の基板 No. Rmax：nm 熱線膨張係数：ppm/°C 層構成	204 0.5 4 白板ガラス	205 0.5 0.8 石英ガラス	206 250 10 PI/Al/PI
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	1.3/100	1.3/100	625/100
第二の基板 Rmax：nm 熱線膨張係数：ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	1.3/100	1.3/100	3.3/100
転写性	○	○	×
貼合せ性	○	○	△

【 0 2 0 3 】

表13 (続き)

例No.	比較例12	参考例11
転写材料 No. 有機層の膜厚: nm	107 40	107 40
第一の基板 No. Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	207 40 55 PET/Al/PET	208 3 54 UV/PET/Al/PET
(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	100/100	7.5/100
第二の基板 Rmax: nm 熱線膨張係数: ppm/°C 層構成	0.5 4 白板ガラス	0.5 4 白板ガラス
(第二の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚)	13/100	13/100
転写性	×	○
貼合せ性	×	△

## 【0204】

表13から明らかなように、実施例44～51は転写性及び貼合せ性に優れる。これに対して比較例11及び12では、(第一の基板のRmax) / (転写有機層の膜厚) の比が50を超えるので転写性及び貼合せ性ともに劣っていた。参考例11では第一の基板の熱線膨張係数が20 ppm/°Cを超えているので、貼合せ性が劣っていた。

## 【0205】

## 【発明の効果】

以上詳述したように、基板の接合面のJIS B0601-1982により規定される表面粗さの最大高さRmaxを、転写材料が有する有機層の膜厚を100とした場合に0以上～50以下とすることにより、有機層を簡便に基板上に形成できるとともに、均一性及び良好な接合界面を有する有機電界発光素子を製造することができる。

## 【0206】

本発明の製造方法により得られる有機電界発光素子は、フルカラーディスプレイ、液晶表示素子のバックライト、照明用の面光源、プリンターの光源アレイ等に好適である。

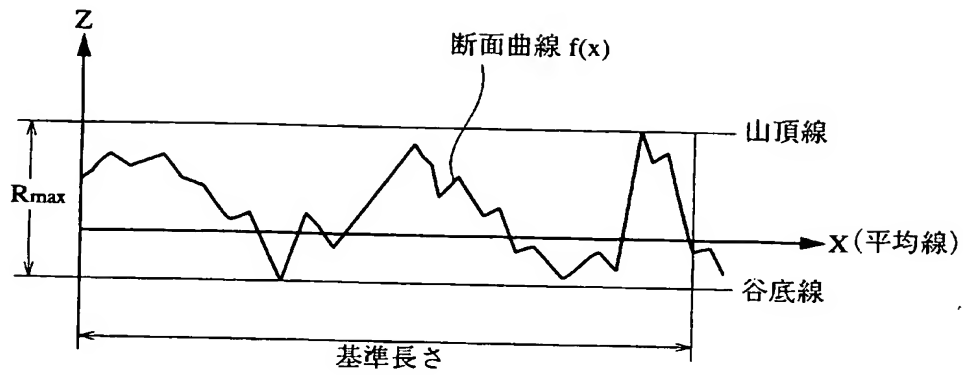
【図面の簡単な説明】

【図 1】 JIS B 00601-1982により規定される最大高さRmaxを示す。



【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機薄膜層を簡便に基板上に形成できるとともに、均一性及び良好な接合界面を有する有機電界発光素子を製造する方法及びその製造方法により得られる有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 支持体上に少なくとも一層の有機層を有する転写材料を用いて、前記有機層側が、一部又は全面に電極を有する第一の基板の電極側と対面するように、前記転写材料と前記第一の基板とを重ねて、加熱処理及び加圧処理のすくなくとも一方を施し、次いで前記支持体を引き剥がすことにより前記第一の基板の電極側に前記有機層を転写する有機電界発光素子の製造方法であって、前記電極と接する前記第一の基板のJIS B0601-1982により規定される表面粗さの最大高さ $R_{max}$ が、前記有機層の膜厚を100とした場合に0以上50以下とする方法。

【選択図】 なし

特願 2003-097329

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社